Barnard College Library
DEC 30 1943

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

# Physikalische Zeitschrift

begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**
vereinigt mit dem
**Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik**
begründet von **Johannes Stark**
herausgegeben von Professor Dr. Dr. h. c. **P. Debye**
unter Mitwirkung der
**Physikalisch-Technischen Reichsanstalt**
Schriftleitung: **Dr. Ludwig Bewilogua**, Berlin-Dahlem

Die Physikalische Zeitschrift erscheint monatlich zweimal im Umfange von drei bis vier Bogen und wird vierteljährlich für RM 16.80 postfrei geliefert. Für das Ausland beträgt der Preis RM 16.80 vierteljährlich. Für die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft im Inland RM 13.20, im Ausland RM 13.80. Bestellungen nehmen jede Buchhandlung sowie die Verlagsbuchhandlung entgegen. Anzeigen und Beilagen werden nach Tarif berechnet.
Alle Manuskripte und darauf bezügliche Zuschriften sind an Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin-Dahlem, Boltzmannstraße 20, Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, zu senden. — Büchersendungen und Anzeigen-Aufträge direkt an den Verlag.

Nr. 12 | Ausgegeben im Juli 1943 Nr. 1120. Printed in Germany | 44. Jahrgang

## INHALT:

**Abhandlungen:**

B. Heß, Gitteraufweitung und latentes Bild. Röntgenographische Untersuchung zur Entwickelbarkeit photographischer Schichten. S. 245–248.

Erich Lange, Messung der die EMK aufbauenden Voltapotentiale einer festen elektrochemischen Kette. S. 249–261.

R. und K. Döpel, Die Unterschreitung der spektralanalytischen Nachweisbarkeitsgrenze eines Spuren-Elementes durch die Analyse der kernphysikalischen Emissionen. S. 261–268.

H. Geismann, Hochvakuumventile mit freier und großer Öffnung. S. 268–270.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^{h}\,40^{min}$ für Juni 1943. S. 270.

**Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1943.** S. 271–276.

**Nachrichten:** S. 276.

VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., Ann Arbor, Michigan, U.S.A.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.


# PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 12 — 15. Juli 1943 — Redaktionsschluß für Nr. 13 am 15. Juli 1943 — 44. Jahrgang


INHALT:


**Abhandlungen:**

B. Heß, Gitteraufweitung und latentes Bild. Röntgenographische Untersuchung zur Entwickelbarkeit photographischer Schichten. S. 245.

E. Lange, Messung der die EMK aufbauenden Voltapotentiale einer festen elektrochemischen Kette. S. 249.

R. und K. Döpel, Die Unterschreitung der spektralanalytischen Nachweisbarkeitsgrenze eines Spuren-Elementes durch die Analyse der kernphysikalischen Emissionen. S. 261.

H. Geismann, Hochvakuumventile mit freier und großer Öffnung. S. 268.

A. Scheibe und U. Adelsberger, Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\,40^{min}$ für Juni 1943. S. 270.

**Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1943.** S. 271.

**Nachrichten.** S. 276.


## ABHANDLUNGEN

### Gitteraufweitung und latentes Bild

### Röntgenographische Untersuchung zur Entwickelbarkeit photographischer Schichten


Von Bernhard Heß

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt


Zur Klärung der Frage nach der Ursache der Entwicklungsfähigkeit der Halogensilberkörner photographischer Emulsionen liegen zahlreiche Beobachtungen über die Photolyse derselben vor. Die meisten dieser Untersuchungen beschäftigen sich mit den bei der Photolyse entstehenden Stoffen Silber und Halogen, ihrer Menge und Verteilung, ihrer Abhängigkeit von den verschiedensten physikalischen und chemischen Größen usw. Die Theorien machen die Entwicklungsfähigkeit von dem Vorhandensein und dem physikalischen Zustand geringer Silbermengen an der Kornoberfläche abhängig.

In der folgenden Arbeit wollen wir uns die Frage vorlegen, ob die Struktur des Silberbromidgitters bei der Belichtung eine Veränderung erfährt.

Koch und Vogler (1) konnten keine Änderung des Gitters durch die Belichtung feststellen. Bei diesen Strukturuntersuchungen wurden jedoch nur Reflexionen mit kleinerem Braggschen Winkel vermessen, so daß geringe Strukturänderungen nicht festgestellt werden konnten.

Mit Hilfe von Debye-Rückstrahlaufnahmen an Filmen mit verschieden langen Röntgenvorbelichtungen werden in der vorliegenden Untersuchung Präzisionsbeobachtungen eines Gitterebenenabstandes durchgeführt.

Als Präparat wurde ein etwa 200 $cm^2$ großer Film gewählt, der vom Röntgenstrahl während der Aufnahme mehrmals abgetastet wurde. Bei einem Querschnitt des Röntgenstrahls von 0,36 $mm^2$ und einer Belichtungszeit für die Debye-Aufnahme von 12 Stunden wurde somit das einzelne Bromsilberkorn während einer Aufnahme insgesamt nur 0,75 Sekunden lang vom Röntgenstrahl getroffen. (Wir wollen in folgendem die Belichtungszeit des Halogensilberkornes auf dem Präparatfilm zum Unterschied der Belichtungszeit des Aufnahmefilmes für die Debye-Interferenzen „Kornbelichtungszeit" nennen.) Der Röntgenstrahl, der die Debye-Interferenzen erzeugt, besorgt gleichzeitig die Belichtung des vor optischem Licht geschützten Präparatfilmes mit Röntgenlicht.

— Abb. 1 zeigt die Aufnahmeapparatur. Der Präparatfilm ($F$) (der Übersicht wegen ist nur ein kleines Stück aufgelegt) ist zwischen zwei Zylinderflächen ausgespannt. Er ist auf beiden Seiten mit schwarzem Cellophan bedeckt und wird durch elastische Metallbänder fest an die Zylinderflächen gedrückt. Auf einigen Quadratzentimetern des Präparatfilmes war Aluminiumpulver als Eichsubstanz aufgebracht. Der Röntgenstrahl wird zur Vermeidung zusätzlicher Belichtung des Präparatfilmes mit Streustrahlung hinter dem Film in einem Röhrchen abgefangen. Während der Aufnahme wird der Filmzylinder gedreht und in Richtung der Achse langsam hin und her verschoben. Das magnetische Joch ($M$) dient dazu, den Strahlenfänger, der beweglich auf der Achse der Zylinderfläche gelagert ist, im Raume festzuhalten. Auf einen Aufnahmefilm (Agfa-Sinofilm) der ebenen Rückstrahlkammer ($A$) konnten drei Debye-Aufnahmen gemacht werden. Die verwendete



Reproduced and Distributed in the Public Interest by THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

$Co_K$-Strahlung (30 kV, 12 mA) war durch 10 $\mu$ Eisen und 10 $\mu$ Kobalt gefiltert. Der Abstand Aufnahmefilm-Präparatfilm betrug bei der mitgeteilten Aufnahmereihe 3,2 cm.

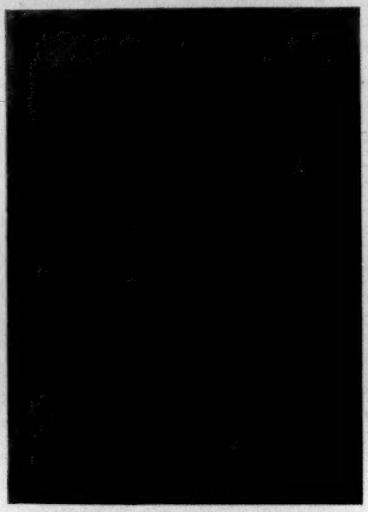


Abb. 1. Röntgenröhre mit Rückstrahlkammer und Präparatanordnung.

Der Filmzylinder wurde mit einem unbelichteten Film belegt. Bei der ersten Aufnahme entstehen die Interferenzen somit an Halogensilberkörnern, die vom Röntgenstrahl 0–0,75 Sekunden lang vorbelichtet waren. Bei der zweiten Aufnahme, welche anschließend an demselben Präparatfilm gemacht wurde, war die Vorbelichtung 0,75–1,5 Sekunden, bei der dritten Aufnahme 1,5–2,25 Sekunden usw. So wurden etwa 14 Aufnahmen aneinandergereiht. Alle diese Kornbelichtungen liegen im Gebiet des normalen latenten Bildes, d. h. im Gebiet des ansteigenden Astes der Schwärzungskurve. Für Aufnahmen von länger vorbelichteter Emulsion wird derselbe Präparatfilm benutzt. Der Filmzylinder wird jedoch nur in der Achsenrichtung bewegt, so daß die Kornbelichtungsintervalle jetzt 12,5 Minuten betragen.

Alle Filme einer Serie wurden zur gleichen Zeit in zwei Entwicklertanks mit Metolentwickler[1]) (1 Teil Entwickler, 2 Teile Wasser) 7 Minuten entwickelt. Die Linienabstände der $AgBr$-Linien bzw. ihr Abstand von den Eichlinien wurden mit einem Zeiss'schen Projektor mehrmals, teils von zwei Beobachtern vermessen und auf Photometerkurven kontrolliert. Es wurde auf die Mitte der größten Schwärzung eingestellt.

In Abb. 2 ist der gemessene mittlere Gitterebenenabstand der Ebene (310) des Bromsilbers in Abhängigkeit von der Belichtung aufgetragen. Als Belichtung wurde jeweils die Belichtungszeit am Ende jeder Aufnahme genommen. Die Figur zeigt das Ergebnis der Untersuchungen der Agfa-Laue-Emulsion käuf-

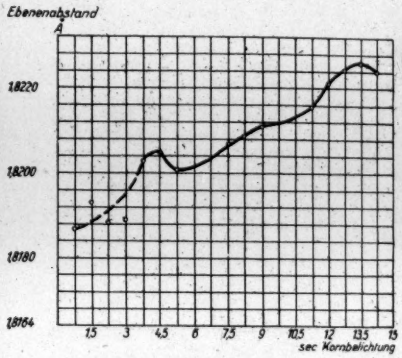



Abb. 2. Änderung des Gitterebenenabstandes bei Belichtung.

licher, einseitig begossener Filme. – Die Werte zwischen 1,5 und 3 Sekunden konnten nicht genügend sicher ermittelt werden.

Die ermittelten Gitterebenenabstände sind Mittelwerte über die verschiedenen Werte der einzelnen Körner und ein zeitliches Mittel über die während des Belichtungsintervalls stattfindenden Änderungen der Ebenenabstände. Die Schwärzungsmitten verschieben sich kontinuierlich; zwei Maxima der Debyelinie treten nicht auf. Daher liegen zwei diskrete Zustände des Silberbromids nicht vor, sondern es findet eine allmähliche Aufweitung des Gitters mit der Belichtung statt.

Abb. 3 zeigt die am gleichen Präparat ermittelten Gitterebenenabstände bei langzeitigen Belichtungen. Der mittlere Ebenenabstand wird mit zunehmender Belichtung wieder kleiner. Das Gitter schrumpft wieder zusammen. Nach 37 Minuten Kornbelichtung nimmt die Untergrundschwärzung zu. Diese Zunahme der Streustrahlung kann durch das photolytisch gebildete Silber und Brom in hochdisperser Form verursacht sein. Rückstrahlinterferenzlinien von Silber wurden nicht beobachtet.

1) 15 g Metol, 75 g $K_2CO_3$, 150 g $Na_2SO_3$ krist., 2 g $KBr$, 1000 ccm Wasser.

Außer der Agfa-Laue-Emulsion wurden noch die Emulsion des Agfa-Kine-Positiv-Filmes sowie eine reine *AgBr*-Emulsion $V_{85}$ (2) mit einheitlicheren Korngrößen im Gebiet kleiner Belichtungen untersucht. Auch bei diesen Filmen wurde eine (hier schwächere) Zunahme des Ebenenabstandes des Halogensilbers mit der Belichtung gefunden.

Unter Beibehaltung der bisherigen Versuchsdaten wurden weiterhin auf einem Agfa-Laue-Film Schwärzungsmarken hergestellt, wobei die gewählten Kornbelichtungszeiten jeweils so groß waren wie die Kornbelichtungen am Ende der einzelnen Debye-Aufnahmen. Die Schwärzungsmarken wurden 2 Minuten mit Metolentwickler (1 Teil Entwickler auf 4 Teile Wasser) entwickelt.

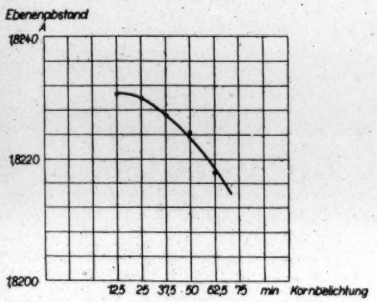



Abb. 3. Änderung des Gitterebenenabstandes nach langer Belichtung.

In Abb. 4 und 5 sind die Gitteraufweitungen zusammen mit den Absorptionen der Schwärzungsmarken wiedergegeben. Als Ordinate ist als Maß für die Schwärzung die Absorption (ohne Untergrundschwärzung) in Prozenten aufgetragen.

Abb. 4 zeigt zunächst, wie schon vorweggenommen, daß wir uns bei den kleinen Kornbelichtungen im Gebiet des normalen latenten Bildes befinden, während bei den minutenlangen Kornbelichtungen (Abb. 5) der Film solarisiert wird. Einer Zunahme der Schwärzung bei der Entwicklung entspricht eine Zunahme der Gitteraufweitung und damit auch eine Vergrößerung der Deformation. Einer Abnahme der Schwärzung entspricht eine Abnahme der Gitterkonstante. Bei der zwischen 3,75 und 5,25 Sekunden Kornbelichtung festgestellten Umkehr der Gitteränderungen tritt auch eine Änderung im Anstieg der Schwärzungskurve auf.

Das latente Bild wird nach obigem gebildet durch die verschieden stark aufgeweiteten und deformierten Körner.

Wie Meidinger (3) gezeigt hat, wird mit der Belichtung nicht die Dauer der mittleren Durchreduktion pro Korn, sondern der Beginn der Entwicklung eines Korns im Entwickler geändert. Oder anders: Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Korn in einem bestimmten Zeitintervall

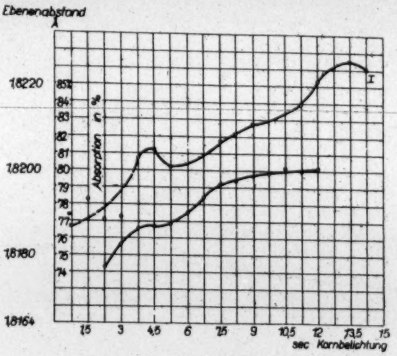



Abb. 4. Gitteraufweitung (I) und entwickelte Schwärzung.

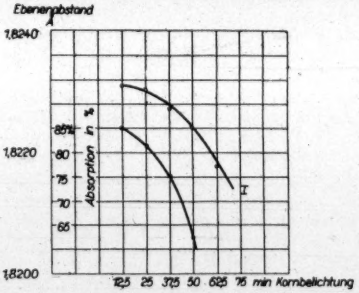



Abb. 5. Gitterkontraktion (I) und entwickelte Schwärzung.

entwickelt wird, ändert sich. Die Gitteraufweitung scheint eine bestimmende Größe für diese Entwicklungswahrscheinlichkeit zu sein.

Mißt man auf ionometrischem Wege die im Silberbromid (ohne Gelatine) von 0,75–3,75 Sekunden Kornbelichtungszeit absorbierte Energie, so erhält man 10,6 erg. Berechnet man andererseits mit dem Bridgemanschen Wert für den Kompressibilitätskoeffizienten des Silberbromids die zur gleichen Volumenänderung erforderliche mechanische Energie, so erhält man 8,25 erg. Die absorbierte Energie der Röntgenstrahlen ist also ungefähr von gleicher Größe wie die zu einer gleich großen Volumenänderung notwendige mechanische Energie.

Die Gitteraufweitung können wir gewissermaßen als Folge einer „Mischkristall"-Bildung, Ionengitter einerseits und photolytisch gebildetes *Ag* und *Br* andererseits, ansehen. Mit zunehmender Konzentration der photolytisch gebildeten Stoffe wächst der Gitterparameter. Die Aufweitung setzt eine statistisch hochdisperse Verteilung der photolytischen Produkte im Ionenkristall voraus.

Die Gitterkontraktion im Solarisationsgebiet läßt sich deuten als Folge eines Ausscheidungsvorganges, d. h. die gelösten photolytisch gebildeten Stoffe verlassen das Gitter. Die Ausscheidung des photolytischen Silbers und Broms kann erfolgen im Innern oder an der Oberfläche des Kornes. Aus mikroskopischen Beobachtungen ist seit langem bekannt, daß sich bei starker Belichtung in den Silberbromidkörnern schwarze Punkte, Koagulationspunkte von Silber, bilden, die bei weiterer Belichtung größer werden. Es findet also eine Silberausscheidung (im wesentlichen) im Innern des Kornes statt. Das Brom hingegen wandert durch die Oberfläche des Kornes und wird von der Gelatine chemisch gebunden.

Man kann die obige Ausscheidung mit den bekannten Vorgängen bei der Warmaushärtung von Metallegierungen vergleichen, wenn auch die Ausscheidung in unserem Falle nicht durch Änderung der Temperatur bedingt wird[2]). Im Silberbromidkristall führt die kontinuierliche Zunahme der Konzentration der bei der Photolyse gebildeten Komponenten mit der Bestrahlung zur Übersättigung und zur Ausscheidung. Koagulationspunkte im Innern der Kristalle wie oben treten auch bei Ausscheidungsvorgängen an verformtem oder sonst gestörtem Material gewisser Legierungen auf. Auch hier entstehen im Verlauf der Ausscheidungen im wesentlichen keine weiteren neuen Punkte, sondern die vorhandenen wachsen. (Das Auftreten von zwei Debye-Linien, eine vom Material vor begonnener Ausscheidung und eine nach beendeter Ausscheidung, konnten bei der vorliegenden Untersuchung nicht beobachtet werden.) Der Zunahme der Entwicklungsfähigkeit mit der Gitteraufweitung oder Gitterdeformation kann man die bessere Korrosionsfähigkeit verformter Legierungsproben vor unverformten gegenüberstellen.

Unabhängig von den gezogenen Folgerungen zeigen die mitgeteilten Messungen, daß wir bei der Deutung der photographischen Prozesse den physikalischen Zustand des Silberbromids nicht außer acht lassen dürfen, sondern daß derselbe für die Entwicklung von wesentlicher Bedeutung zu sein scheint.

Die gefundene Parallelität von Entwicklungsfähigkeit und Gitteraufweitung bzw. Gitterdeformation des Kornes legt es nahe, auch in der Entwicklung eher ein Korrosionsproblem als die Folge katalytischer Wirkungen von Silberkeimen zu sehen, eine Auffassung, auf die auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Schwarz (5), James (6), Meidinger (3), Lottermoser und Steudel (7) hinweisen.

2) Bei Erhöhung der Temperatur einer solarisierten Platte wachsen auch die Silberkoagulationspunkte (4).

## Zusammenfassung

Aus Debye-Rückstrahlaufnahmen wurde festgestellt:

1. Das Silberbromidgitter der photographischen Platte wird bei Belichtung mit Röntgenlicht aufgeweitet.
2. Bei langzeitigen Belichtungen nimmt die mittlere Gitterkonstante der Körner der Agfa-Laue-Emulsion wieder ab.

Ein Vergleich der Gitteraufweitungen mit entsprechend belichteten und entwickelten Schwärzungsmarken zeigt:

3. Einer Zunahme der Schwärzung entspricht eine Zunahme der mittleren Gitterkonstanten.
4. Einer Abnahme der Schwärzung entspricht eine Abnahme der mittleren Gitterkonstanten.
5. Die Gitteraufweitung wird als Folge einer „Mischkristall"-Bildung und die Gitterkontraktion als Folge einer Ausscheidung gedeutet.

In einer folgenden Mitteilung werden die Untersuchungen unter Auswertung der Intensitäten und der Strukturen der Debye-Linien weitergeführt.

Herr Regierungsrat Dr. Meidinger hat die Untersuchungen in reichem Maße unterstützt. Ich danke ihm und Herrn Bünnagel für die Bestimmung der Absorptionen der Schwärzungsmarken.

### Literaturverzeichnis

1) P. P. Koch und H. Vogler, Ann. d. Phys. **77**, 495–502, 1925.
2) W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **38**, 564–572, 1937.
3) W. Meidinger, Physik. Zeitschr. **36**, 312–320, 1935; Zeitschr. f. angew. Phot. **4**, 69–75, 1943.
4) H. Scheffers, Zeitschr. f. Phys. **20**, 109, 1923.
5) G. Schwarz, Phot. Korr. 1933, Beilage 5.
6) T. H. James, Journ. Phys. Chem. **43**, 705, 1939.
7) A. Lottermoser und R. Steudel, Kolloid-Zeitschr. **82**, 319–335, 1938.

Berlin-Charlottenburg, 4. Mai 1943.

*(Eingegangen 27. Mai 1943)*

# Messung der die EMK aufbauenden Voltapotentiale einer festen elektrochemischen Kette

Von Erich Lange

## 1. Zusammenfassende Inhaltsübersicht

(2) Der Aufbau der EMK einer elektrochemischen Kette aus Einzelpotentialsprüngen erstreckt sich einerseits auf die nicht meßbaren inneren Galvanipotentiale nach $\mathfrak{z} = \Sigma \Delta\varphi$ und andererseits auf die meßbaren äußeren Voltapotentiale nach $\mathfrak{z} = \Sigma \Delta\psi$. Auf Grund der letzteren Beziehung erscheint es möglich und aus theoretischen und didaktischen Gründen wünschenswert, unter Anwendung möglichst einfacher experimenteller Hilfsmittel eine solche quantitative Prüfung des Aufbaues der EMK am Beispiel einer geeigneten festen Kette durchzuführen.

(3) Zur Erläuterung der Meßmethodik von Voltapotentialen werden die wichtigsten allgemeinen Gesichtspunkte zur (31) Ionisationsmethode (Ausschlagsverfahren, Kompensationsverfahren, Differenzverfahren) und zur (32) Kondensatormethode einschließlich einer Abart derselben, der (33) Schwenkmethode, zusammengestellt. Es folgen einige Hinweise (34) auf praktische Unterschiede zwischen der Ionisations- und der Kondensatormethode.

(4) Eine einfache Apparatur wird beschrieben, mit der man Voltapotentiale nach der Kondensatormethode (41) und nach der Ionisationsmethode (44) messen kann. Anschließend (42) folgen Angaben über einen für einschlägige Zwecke geeigneten Kompensator mit verschiedenen Spannungsbereichen. Ferner wird auf eine nützliche Sondenform, die (45) Hohlsonde, und im besonderen auf eine Mikrohohlsonde hingewiesen; mit letzterer kann man Voltapotentiale von kleinen Oberflächenbereichen (2 mm Durchmesser) messen. Schließlich (46) werden empfindlichere und schneller anzeigende Meßapparaturen von Voltapotentialen, bestehend aus Röhrenvoltmetern und geeigneten Galvanometern, erwähnt. Als Vergleichsoberfläche mit ziemlich konstantem Voltapotential haben sich eine überfließende *Hg*-Oberfläche und ein *Hg*-Strahl bewährt.

(5) Die Meßergebnisse der in Luft gemessenen Voltapotentiale und der EMK der festen Kette $Ag/AgCl/PbCl_2/Pb/Ag$ werden in graphischer Darstellung angegeben, die die Beziehung $\mathfrak{z} = \Sigma \Delta\psi$ bestätigen.

(6) Die Bedeutung der vorstehenden Messung von Voltapotentialen mit einfachen elektrostatischen Apparaturen für die Elektrochemie liegt (61) im Nachweis, daß die Ionisationsmethode oft unbedenklich zur Voltapotentialmessung, u. U. auch von schlechten Leitern verwendet werden kann, (62) in der Berechnungsmöglichkeit von anderen Größen, insbesondere von sonst schwer zugänglichen Ionenaustrittsarbeiten, (63) in der Veranschaulichung des Aufbaues der EMK aus wirklich gemessenen Einzelpotentialsprüngen, (64) in der Verdeutlichung der Unmöglichkeit der Vernachlässigung des Einzelpotentialsprunges zwischen den zwei verschiedenen Metallen einer Kette und der damit zusammenhängenden Definition der EMK und (65) in der Gewinnung einer weiteren Beziehung zur Affinität der in der elektrochemischen Kette sich abspielenden chemischen Bruttoreaktion.

## 2. Zum Aufbau der EMK aus Einzelpotentialen

Eine elektrochemische (galvanische) Kette mit meßbarer elektromotorischer Kraft (EMK) $\mathfrak{z}$ ist eine Folge von Phasen, in der freiwillige oder unfreiwillige Stoffumwandlungen $\Delta St$ bestimmter Affinität $\mathfrak{A}$[1]) im Grenzfall reversibel unter Abgabe bzw. Aufnahme äußerer elektrischer Arbeit $z \cdot F \cdot \mathfrak{z} = \mathfrak{A}$ stattfinden können. Die Aufklärung dieser interessanten und wichtigen wechselseitigen Umwandlungsmöglichkeit chemischer und elektrischer Arbeit stützt sich auf die Klärung der in der Kette vorkommenden verschiedenen chemischen und elektrischen Potentiale. Diese sind in umstehendem Potentialschema (Fig. 1)[2]) für die feste Kette $Ag/AgCl/PbCl_2/Pb/Ag$ zusammengestellt, die einer idealen Kette nahekommt, in der an den vier einzelnen Zweiphasengrenzen jeweils bloß eine Ionenart übergangsfähig und damit potentialbestimmend ist. Zur vollständigen Kennzeichnung der Kette müssen die Endphasen chemisch gleich sein, in denen also die gleichen Ionen gleiche chemische Potentiale besitzen und die beiden Oberflächenpotentiale ${}_1\chi$ und ${}_{1'}\chi$ im Idealfall ebenfalls gleich sind. Dann ist die EMK definiert als die Differenz der inneren elektrischen Potentiale $\mathfrak{z} \equiv {}_1\varphi - {}_{1'}\varphi$, sowie, wegen ${}_1\varphi = {}_1\psi + {}_1\chi$ und ${}_{1'}\varphi = {}_{1'}\psi + {}_{1'}\chi$, als Differenz der äußeren elektrischen Potentiale $\mathfrak{z} = {}_1\psi - {}_{1'}\psi$ der chemisch gleichen Endphasen. Demzufolge baut sich die EMK, wie im Potentialschema erkennbar, aus der Summe einerseits der einzeln nicht meßbaren, oft wohldefinierten, inneren Galvanipotentiale, $\mathfrak{z} = \Sigma \Delta\varphi$, andererseits aber auch aus den meßbaren, etwas weniger gut reproduzierbaren, äußeren Voltapotentialen, $\mathfrak{z} = \Sigma \Delta\psi$, einschließlich der Potentialsprünge an der Phasengrenze der beiden verschiedenen Metalle[3]), auf.

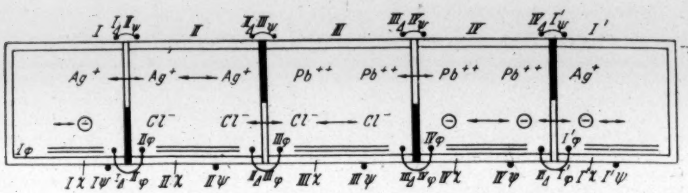
Jedes Galvanipotential $\Delta\varphi$ ergibt sich in bekannter Weise aus der Differenz $z \cdot F \cdot \Delta\varphi = -\Delta\mu$ der chemischen Potentiale $\mu$ der betreffenden

1) Über die Bezeichnung $\mathfrak{A}$ für Reaktionsarbeit und $\mathfrak{A}$ für Affinität siehe E. Lange, Zur Standpunkts- und Vorzeichenfrage in der chemischen Thermodynamik, Kolloid-Zeitschr. **88**, 89, 1939.

2) Das vollständige elektrochemische Schema siehe bei E. Lange und K. Nagel, Grundsätze zur Verwirklichung idealer Ketten und ihre Anwendung bei Normalelementen, galvanischen Elementen und Sammlern, Zeitschr. f. physik. Chemie (A) **181**, 1, 1937.

3) Eine ausführliche Zusammenstellung und Widerlegung der Scheingründe für die häufige Vernachlässigung des Galvanipotentials Me 1/Me 2 siehe bei E. Lange und K. Nagel, Die Notwendigkeit der Mitberücksichtigung des Galvanipotentials Metall/Metall in der EMK elektrochemischer Ketten, Zeitschr. f. Elektrochemie **42**, 50, 1936.

Phasenschema




Potentialschema

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Chemische Potentiale $\mu$ | Kationen | $_{I}\mu_{Ag^+}$ | $_{II}\mu_{Ag^+}$ | $_{III}\mu_{Pb^{++}}$ | $_{IV}\mu_{Pb^{++}}$ | $_{I'}\mu_{Ag^+}$ |
| | Anionen | $_{I}\mu_{\ominus}$ | $_{II}\mu_{Cl^-}$ | $_{III}\mu_{Cl^-}$ | $_{IV}\mu_{\ominus}$ | $_{I'}\mu_{\ominus}$ |
| | Neutraler Stoff | $_{I}\mu_{Ag}$ | $_{II}\mu_{AgCl}$ | $_{III}\mu_{PbCl_2}$ | $_{IV}\mu_{Pb}$ | $_{I'}\mu_{Ag}$ |
| Elektrische Potentiale | Oberflächenpotentiale $\chi$ | $_{I}\chi$ | $_{II}\chi$ | $_{III}\chi$ | $_{IV}\chi$ | $_{I'}\chi$ |
| | Äußere Potentiale $\psi$ | $_{I}\psi$ | $_{II}\psi$ | $_{III}\psi$ | $_{IV}\psi$ | $_{I'}\psi$ |
| | Innere Potentiale $\varphi$ | $_{I}\varphi$ | $_{II}\varphi$ | $_{III}\varphi$ | $_{IV}\varphi$ | $_{I'}\varphi$ |
| Reale Potentiale $\alpha$ | Kationen | $_{I}\alpha_{Ag^+}$ | $_{II}\alpha_{Ag^+}$ | $_{III}\alpha_{Pb^{++}}$ | $_{IV}\alpha_{Pb^{++}}$ | $_{I'}\alpha_{Ag^+}$ |
| | Anionen | $_{I}\alpha_{\ominus}$ | $_{II}\alpha_{Cl^-}$ | $_{III}\alpha_{Cl^-}$ | $_{IV}\alpha_{\ominus}$ | $_{I'}\alpha_{\ominus}$ |

Elektrische Potentialdifferenzen:

Volta-Potentiale $\Delta\psi$: $z_{Ag^+}=1$; $z_{Pb^{++}}=2$; $z_{Cl^-}, z_{\ominus}=-1$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $_{I}\Delta_{II}\psi =$ | $_{II}\Delta_{III}\psi =$ | $_{III}\Delta_{IV}\psi =$ | $_{IV}\Delta_{I'}\psi =$ |
| $= \frac{_{II}\alpha_{Ag^+} - {}_{I}\alpha_{Ag^+}}{z_{Ag^+}\cdot F}$ | $= \frac{_{III}\alpha_{Cl^-} - {}_{II}\alpha_{Cl^-}}{z_{Cl^-}\cdot F}$ | $= \frac{_{IV}\alpha_{Pb^{++}} - {}_{III}\alpha_{Pb^{++}}}{z_{Pb^{++}}\cdot F}$ | $= \frac{_{I}\alpha_{\ominus} - {}_{IV}\alpha_{\ominus}}{z_{\ominus}\cdot F}$ |

Galvani-Potentiale $\Delta\varphi$:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $_{I}\Delta_{II}\varphi =$ | $_{II}\Delta_{III}\varphi =$ | $_{III}\Delta_{IV}\varphi =$ | $_{IV}\Delta_{I'}\varphi =$ |
| $= \frac{_{II}\mu_{Ag^+} - {}_{I}\mu_{Ag^+}}{z_{Ag^+}\cdot F}$ | $= \frac{_{III}\mu_{Cl^-} - {}_{II}\mu_{Cl^-}}{z_{Cl^-}\cdot F}$ | $= \frac{_{IV}\mu_{Pb^{++}} - {}_{III}\mu_{Pb^{++}}}{z_{Pb^{++}}\cdot F}$ | $= \frac{_{I}\mu_{\ominus} - {}_{IV}\mu_{\ominus}}{z_{\ominus}\cdot F}$ |

Elektromotorische Kraft $\mathcal{E}$:

$\mathcal{E} = {}_{I}\psi - {}_{I'}\psi = \Sigma\Delta\psi$

$\equiv {}_{I}\varphi - {}_{I'}\varphi = \Sigma\Delta\varphi$

$$= \frac{1}{F}\left[-{}_{I}\mu_{Ag^+} - {}_{I}\mu_{\ominus} - {}_{III}\mu_{Cl} = \frac{{}_{III}\mu_{Pb^{++}}}{2} + {}_{II}\mu_{Ag^+} + {}_{II}\mu_{Cl^-} + \frac{{}_{IV}\mu_{Pb^{++}}}{2} + {}_{IV}\mu_{\ominus}\right]$$

$$= -\frac{1}{F}\left[+{}_{I}\mu_{Ag} + \frac{1}{2}\cdot{}_{III}\mu_{PbCl_2} - {}_{II}\mu_{AgCl} - \frac{1}{2}\,{}_{IV}\mu_{Pb}\right]$$

$= \frac{1}{F}\cdot\mathfrak{A}$ der Reaktion: $\boxed{AgCl} + \boxed{\frac{1}{2}\,Pb} \rightarrow \boxed{\frac{1}{2}\,PbCl_2} + \boxed{Ag}$

Fig. 1. Phasenschema und Potentialschema der untersuchten festen Kette.

potentialbestimmenden Ionenart; jedes Voltapotential $\Delta\psi$ hängt nach $z\cdot F\cdot\Delta\psi = -\Delta\alpha$, bei potentialbestimmenden Elektronen (mit $z_{\ominus}=-1$) $=\Delta A_{\ominus}\cdot F$, mit der Differenz der realen Potentiale ${}_{I}\alpha_i = {}_{I}\mu_i + z_i F\cdot{}_{I}\chi$ dieser potentialbestimmenden Ionen $i$ oder der Austrittsarbeiten $A_{\ominus} = -\alpha/F$ zusammen. Daraus folgt, wie im letzten Teil des Potentialschemas zusammengestellt, der Zusammenhang der EMK mit den nach $z\cdot F\cdot\mathcal{E} \doteq \mathfrak{A} = -\Sigma\Delta\mu$ die Affinität $\mathfrak{A}$ aufbauenden chemischen Potentiale der an der chemischen Bruttoreaktion $AgCl + 1/2\ Pb \rightarrow 1/2\ PbCl_2 + Ag$ teilnehmenden elektroneutralen Phasen. Ähnlich ergibt sich aus der Gesamtheit der an den einzelnen Phasengrenzen bei reversiblem Stromfluß auftretenden Peltier-Wärmen nach $\Sigma\Pi = \mathfrak{Q}$ die reversible Wärmetönung[4]).

4) Die hier verwendeten elektrochemischen Grundbegriffe wurden zusammengestellt im Handbuch der Exp.-Physik, Bd. XII, 2, S. 263.

Bekanntlich folgt dieser Stoffumsatz nach $\Delta St = {}_{I}\varrho + {}_{II}\varrho + {}_{III}\varrho + {}_{IV}\varrho$ aus den auf die einzelnen Phasen bezogenen Phasenraumumsätzen $\varrho$; jeden dieser Phasenraumumsätze[5]), z. B. ${}_{II}\varrho$ der Phase II, kann man aus den beiden Phasenendumsätzen, hier der Phase II, nach ${}_{II}\varrho = {}_{I(II)}\varepsilon_e + {}_{II(III)}\varepsilon_a$ entnehmen, wobei ${}_{II(I)}\varepsilon_e$, der „Einstromumsatz"[5]), zu dem an I anstoßenden Phasenende von II gehört, wo der positive Strom aus I in II „einströmt", und der sich nach ${}_{II(I)}\varepsilon_e = {}_{II(I)}m_K - {}_{II}n_K$ aus dem Durchtrittsanteil ${}_{II(I)}m_K$ des Kations und dem Leitfähigkeitsanteil ${}_{II}n_K$ des Kations in II ergibt. Entsprechend folgt der „Ausstromumsatz"[5]) ${}_{II(III)}\varepsilon_a$ des anderen, an III angren-

5) Siehe hierzu E. Lange und K. Nagel, Über Stoff-Strom-Arbeit-Beziehungen im idealen elektrochemischen Mehrphasensystem, Zeitschr. f. Elektrochemie **41**, 575. 1935. Zur Verwendung der Bezeichnung „Einstromumsatz" und „Ausstromumsatz" siehe E. Lange, Potentiale elektrochemischer Phasensysteme, Naturwiss. **31**, 260, 1943.

zenden Phasenendes von II, von dem aus der positive Strom nach III „ausströmt", aus $_{II(III)}\varepsilon_a = -{}_{II(III)}m_K + {}_{II}n_K$.

Es ist nun eine naheliegende, oft aufgeworfene und für das Verständnis des Mechanismus der elektrochemischen Kette theoretisch wichtige Frage, ob man den Aufbau der EMK aus Einzelpotentialsprüngen an Hand experimenteller Werte[6]) belegen kann. Da sich zur Ermittlung der Absolutwerte von Galvanipotentialen $\Delta\varphi$ bis heute noch kein Weg erkennen läßt, bleibt nur die Heranziehung der meßbaren Voltapotentiale $\Delta\psi$ übrig. Die in $\Delta\psi = \Delta\varphi - \Delta\chi$ enthaltenen Einflüsse der zugehörigen Oberflächenpotentiale $\chi$ der betreffenden Phasen bedingen zwar eine etwas weniger gute Reproduzierbarkeit vor allem der in Luft gemessenen Voltapotentiale. Wegen des hohen didaktischen Wertes und sonstigen theoretischen Interesses erscheint aber der Aufbau der EMK einer Kette aus gemessenen Voltapotentialen auch unter Inkaufnahme einer etwas geringeren Genauigkeit, als sie sonst bei elektrochemischen Messungen erreichbar ist, als eine dankenswerte Aufgabe. Auf Grund von Erfahrungen bei mehreren Forschungsarbeiten und im Praktikum des unterzeichneten Laboratoriums möge im folgenden ein Beispiel einer derartigen Untersuchung einer geeigneten, festen Kette beschrieben werden.

### 3. Allgemeine methodische Gesichtspunkte zur Messung von Voltapotentialen

Die Messung des Voltapotentials eines elektrochemischen Zweiphasensystems kann bekanntlich nicht etwa durch berührendes Abtasten der Oberflächen der beiden Phasen z. B. mit einem zu einem geeigneten Meßinstrument führenden Draht erfolgen.

Hierdurch würden an den Berührungsgrenzen neue Phasengrenzpotentiale entstehen, denen zufolge unter Umständen im Meßinstrument kein Unterschied zwischen den beiden Phasen beobachtbar ist. Vielmehr kann zur Messung des $\Delta\psi$ nur ein Verfahren verwendet werden, das auf das unmittelbar an jeder Phasenoberfläche herrschende äußere elektrische Potential $\psi$ anspricht, ohne dieses zu verändern. Demnach kann die Messung unter anderem nach der Ionisationsmethode, der Kondensatormethode oder nach der Tropfsondenmethode erfolgen[7]). Diese seit langem bekannten und angewandten Prinzipien und Ausführungsformen sind aber vielleicht manchen jüngeren Fachkollegen nicht besonders geläufig, so daß es in diesem Rahmen zweckmäßig erscheint, einleitend kurz auf die wichtigsten Gesichtspunkte dieser Methodik einzugehen.

In der umstehenden Fig. 2 sei im Phasenschema *a* ein Zweiphasensystem *Me* I/*Me* X dargestellt, an dessen Berührungsgrenze sich das Voltapotential $\Delta\psi = {}^{I}\Delta^{X}\psi = {}_{I}\psi - {}_{X}\psi$ ausgebildet hat. In diesem einfachsten Fall herrscht dann auch zwischen den sich gegenüberstehenden Flächen des Objektes I und der Meßplatte X, wie das Potentialschema zu *a* zeigt, die Spannungsdifferenz $U = {}_{I}\psi - {}_{X}\psi = \Delta\psi$. In Schema *b* bis *g* sei nun angenommen, daß in die Phase X ein zur Vermeidung unnötiger weiterer Voltapotentiale der Einfachheit halber aus gleichem Metall X bestehendes Elektrometer eingeschaltet ist, das in Schema *b* und *c*, etwa auf Grund vorherigen Kurzschlusses, keine Potentialdifferenz aufweisen soll. Dann herrscht (Schema *b*) zwischen Objekt und Meßplatte wieder die gleiche Spannung $U = \Delta\psi$. Wird dagegen (Schema *c*) in die Phase I noch eine Kompensationsspannung $E$ eingeschaltet, dann herrscht, sofern $E$ gerade $\Delta\psi$ nach $E = -\Delta\psi$ kompensiert, zwischen den freien Enden von I und X keine Spannungsdifferenz, $U = 0$.

31) Bei der Ionisationsmethode wird nun dem mit Luft oder einem anderen unschädlichen Gas gefüllten Zwischenraum zwischen den Phasenendflächen des Objektes I und der hier als Sonde bezeichneten Meßplatte X, z. B. durch ein mittelstarkes radioaktives Präparat von *Po* oder *RaTh* von 10–100 e.stat. Einheiten[8]), eine etwas erhöhte Leitfähigkeit von größenordnungsmäßig $10^{10}$ Ohm erteilt. Das Präparat kann entweder auf der Unterseite der Meßplatte selbst, die man dann „direkte Sonde" nennt, oder auf einem sonst allseits isolierten, z. B. seitwärts eingeführten Träger (aus *Ni*, *Cu*; „indirekte Sonde") niedergeschlagen[8]) sein. Denkt man sich hierbei von Schema *b* ausgegangen, dann bricht das ursprüngliche Feld $U$ zusammen, und es stellt sich (Schema *d*) am enterdeten Elektrometer eine Spannung $Y$ ein, die gerade $\Delta\psi$ kompensiert. Im sogenannten Ausschlagsverfahren wird dieser Ausschlag, nach entsprechender Eichung, durch Ablesung oder photographische Registrie-

6) Eine Anwendung des Aufbaues der EMK von Ketten aus Voltapotentialen siehe bei O. Klein und E. Lange, Normalvoltapotentiale $\Delta\psi_0$ elektrochemischer Zweiphasensysteme, Zeitschr. f. Elektrochemie 44, 562, 1938.

7) Eine frühere Zusammenstellung der Meßmethoden von Voltapotentialen findet sich im Handbuch der Exp.-Physik, Bd. XII, 2, S. 306.

8) Herstellungsverfahren und Meßmethoden von Poloniumpräparaten sind zusammengestellt in Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., System-Nr. 12, „Polonium". Die zur Herstellung der *Po*-Präparate verwendeten zweckmäßig 0,1 *n HCl* enthaltenden Poloniumlösungen wurden von der Auergesellschaft, Berlin N 65, bezogen. Dort ist auch *RaTh* erhältlich.

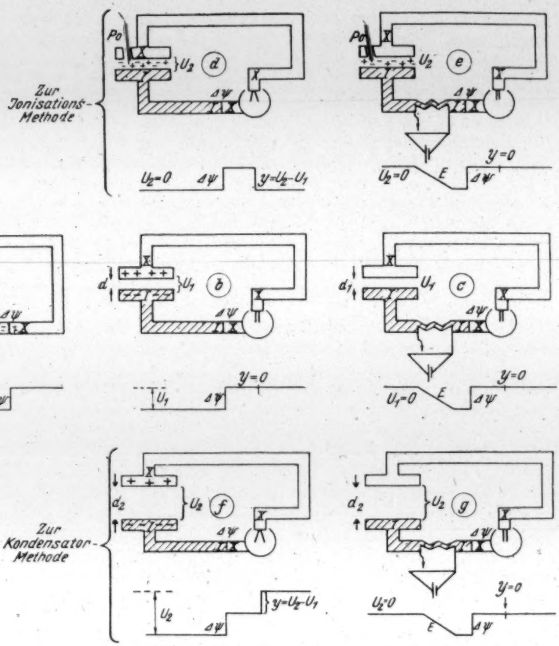



Fig. 2. Phasenschema und $\psi$-Verlauf bei Voltapotentialmessungen nach der Ionisations- und nach der Kondensatormethode.

rung ermittelt und als unmittelbares Maß für $\Delta\psi$ verwendet. Geht man aber von Schema *c* mit kompensiertem Voltapotential aus, dann wird (Schema *e*) durch die Ionisation der Luft an $U = 0$ nichts geändert, das beobachtbare Ausbleiben eines Ausschlages des Elektrometers ist ein zur Messung von $\Delta\psi$ nach dem Kompensationsverfahren verwendetes Kriterium dafür, daß die eingestellte Kompensationsspannung $E = -\Delta\psi$ ist.

In Wirklichkeit werden zwischen den beiden entscheidenden Phasenenden I und X noch andere Leitungsstücke und Elektrometerteile aus anderen Metallen vorhanden sein und so weitere Voltapotentiale entstehen; sie heben sich aber nach dem Voltaschen Spannungsgesetz im ganzen wieder so heraus, daß damit die obige Meßmöglichkeit des Voltapotentials $\Delta\psi$ unbeeinflußt bleibt, sofern nur auch jetzt bei direkter Berührung der Phasenenden I und X ohne Kompensationsspannung keine endliche EMK auftritt. Ist diese aber nicht = 0, so erhält man das Voltapotential ${}^{I}\Delta^{X}\psi$ zwischen Objekt I und der Meßphase X nur nach entsprechender Berücksichtigung der EMK.

Meist bestimmt man nun, und so auch im vorliegenden Fall, in aufeinanderfolgenden Messungen die verschiedenen Spannungsdifferenzen $U_I$, $U_{II}$ usw. der unmittelbar aneinander grenzenden Phasen I, II usw. eines mit I an die Meßapparatur angeschlossenen elektrochemischen Mehrphasensystems I/II/III/IV gegenüber derselben Hilfsphase X und entnimmt die gesuchten Voltapotentiale an den Zweiphasengrenzen des Mehrphasensystems im sogenannten Differenzverfahren aus den Differenzen gemäß ${}^{I}\Delta^{II}\psi = U_I - U_{II}$, ${}^{II}\Delta^{III}\psi = U_{II} - U_{III}$ usw. Hierbei fallen dann die etwa vorhandenen Eigenheiten der Hilfsphase X und etwaige endliche EMK-Werte heraus, wenn sie nur während der Meßreihe konstant bleiben.

32) Zur Erläuterung der Kondensatormethode kann man zunächst von Schema *b* ausgehen und durch Vergrößerung des Abstandes $d_1$ der beiden gegenüberstehenden Platten auf $d_2$ (Schema *f*) die Kapazität des jetzt

als Schwingplatte aufzufassenden Phasenendes X von $F$ cm² gegenüber der darunter befindlichen Oberfläche des Objektes I von $C_1 = F/4\pi d_1$ auf $C_2 = F/4\pi d_2$ um $C_1 - C_2$ vermindern. Wenn in Schema *b* auf der Schwingplatte X, die gegenüber dem Meßobjekt I eine Spannung von $-U = -\Delta\psi$ Volt aufweist, eine Ladung $q_1 = C_1 \cdot U_1$ sitzt, so wird diese, falls die übrige Kapazität des isolierten Messystems Schwingplatte-Leitung-Elektrometerfaden zunächst vernachlässigt werden kann, bei der Kapazitätsverminderung unverändert bleiben und somit wegen $q_1 = q_2 = C_2 \cdot U_2$ eine Erhöhung der Kondensatorspannung um $U_2 - U_1 = U_1 \cdot (C_1 - C_2)/C_2$ eintreten, was sich als gleich großer Ausschlag $Y = (U_2 - U_1)$ im Elektrometer bemerkbar macht.

Bei dem entsprechenden Übergang von Schema *c* bei eingestellter Kompensationsspannung $E = -\Delta\psi$ und daher $U = 0$ zu Schema *g* mit verminderter Kapazität bleibt trotzdem das Elektrometer auf $Y = 0$ stehen, da im veränderten Kondensator keine Ladungen vorhanden sind. Dies wird praktisch als beobachtbares Kennzeichen für die Verwendbarkeit der eingestellten Kompensationsspannung $E$ als Maß des zu messenden Voltapotentials $\Delta\psi$ benutzt. Letzteres gilt auch dann, wenn in Wirklichkeit das System Schwingplatte-Leitung-Elektrometerfaden – außer der Kapazität $C_1$ der Schwingplatte X gegenüber dem Meßobjekt I – noch eine nicht zu vernachlässigende, beim Schwingen aber unverändert bleibende Kapazität $C$ besitzt. Ist diese merklich größer als $C_1$, so macht sie sich vor allem in einer entsprechenden Verringerung des beim Schwingen auftretenden beobachtbaren Elektrometerausschlages $Y = (U_2 - U_1)$ und damit der Empfindlichkeit und Meßgenauigkeit der Kondensatormethode bemerkbar. Näherungsweise kommt dies in einer, unter sonst gleichen Umständen, jetzt kleineren Spannungsänderung des Elektrometers $Y = (U_2 - U_1) = U_1(C_1 - C_2)/(C_2 + C)$ zum Ausdruck.

Wegen der nie idealen Isolation des Systems Schwingplatte-Leitung-Elektrometerfaden muß man damit rechnen, daß dieses auf die Dauer nicht nur Ladungen verlieren, sondern, z. B. über die Bernsteinoberfläche im Elektrometerkopf oder auch auf Grund der restlichen Luftfähigkeit aus dem die Leitung umgebenden geerdeten Metallschutzrohr, auch Ladungen aufnehmen kann; auch läßt es sich im allgemeinen beim Enterden, d. h. beim Abheben selbst chemisch gleicher Erdungskontakte, nicht vermeiden, daß im Sinne eines berührungselektrischen Mechanismus unerwünschte Ladungen auf dem Meßsystem auftreten. Um derartige oder lichtelektrisch hervorgerufene Störungen zu verhindern, wird letzteres über einen passenden, EMK-freien Hochohmwiderstand[9]) $R_1$ dauernd geerdet. Bei einer mittleren Gesamtkapazität $C_3 = (C_1 + C_2 + 2C)/2$ wird dadurch eine Abklingkonstante $\tau = R_1 \cdot C_3$[10]) hervorgerufen. Damit wird zwar zugleich eine Abflußmöglichkeit der durch die Kapazitätsänderung erreichten Aufladung eröffnet; wenn aber die Abstandsveränderung in genügend schnellem Rhythmus[11]) erfolgt, wie es zur Meßmethode des sogenannten schwingenden Kondensators gehört, erreichen die für die Meßempfindlichkeit wesentlichen gewünschten Ausschläge noch eine genügende Höhe, bevor merkliche Ladungen über den Erdungswiderstand abgeflossen oder Störladungen zugeflossen sind. Auf jeden Fall müssen Gesamtkapazität, Kapazitätsänderung, Schwingungsfrequenz[11]), Hochohmwiderstand, Elektrometerempfindlichkeit und -einstellgeschwindigkeit passend aufeinander abgestimmt sein, um eine bestimmte Meßgenauigkeit zu erreichen. Sie kann unter Umständen durch geeignete Verstärkung der periodischen Spannungsschwankungen erhöht werden.

33) Eine Abart der Kondensatormethode, die Schwenkmethode, benutzt nicht die Änderung der Kapazität zwischen Hilfsplatte und Objektoberfläche, sondern einen periodischen Stellungswechsel der ersteren einerseits über dem Meßobjekt und andererseits über einer passenden Vergleichsoberfläche, bei möglichst konstanter Kapazität. Die beobachteten Spannungsschwankungen hängen dann hauptsächlich vom Voltapotential zwischen Objekt und Vergleichsplatte ab und gestatten dessen Messung, da sie bei künstlicher Kompensation dieses Voltapotentials und desjenigen gegenüber der Meßplatte verschwinden. Mit diesem Prinzip hängen z. B. mechanische Sonden[12]) und neuere Feldstärkenmühlen zusammen.

34) Praktische Unterschiede zwischen den Methoden, mit denen sich ohne Schwierigkeit

9) Hochohmwiderstände können bezogen werden von der Firma Siemens & Halske, ferner von Dr. F. Klauer, Berlin-Charlottenburg, Nordhauser Str. 35.

10) Die hier einschlägige Beziehung zwischen Abklingkonstante $\tau$, Widerstand und Kapazität wurde vor kurzem erörtert bei E. Lange, Polarisationseinflüsse auf Voltapotentiale von Reifschichten, Meteorolog. Zeitschr. **60**, 154, 1943.

11) Höhere Schwingungsfrequenzen wurden verwendet z. B. von W. Zisman, A new method of measuring contact potential differences in metals. Rev. Sci. Inst. **7**, 367, 1932.

12) Einen gewissen Zusammenhang mit der Schwenkmethode weisen die mechanisch wirkenden Sonden von N. Russeltvedt und von C. T. R. Wilson auf, beschrieben z. B. bei H. Benndorf, Geophysik, im Handbuch der Exper.-Physik, Bd. XXV, 1, S. 353 ff.

Voltapotentiale auf $\pm$ 1 mV genau messen lassen, bestehen unter anderem darin, daß die Ionisationsmethode apparativ einfacher ist, geringere Empfindlichkeit des verwendeten Elektrometers bei gleicher Meßgenauigkeit des Potentials erfordert und z. B. durch Verwendung der weiter unten zu besprechenden sogenannten Hohlsonden kleinere Oberflächenbezirke des Objektes zu messen gestattet. Sie ermöglicht außer dem Kompensationsverfahren auch Anwendung des Ausschlagsverfahrens und dabei eine automatische photographische Registrierung der Ausschläge, so daß damit unter Umständen auch zeitlich veränderliche Voltapotentiale erfaßt werden können. Die Geschwindigkeit der Einstellung des Elektrometerausschlages hängt hier außer von der Trägheit der Elektrometernadel auch von der Kapazität des Meßsystems Sonde-Leitung-Elektrometernadel und von der Luftleitfähigkeit, also auch von der Stärke des *Po*-Präparates ab, die nicht beliebig gesteigert werden kann. Sie setzt einen Mindestgasdruck zur Erzeugung der nötigen Gasionen voraus und bringt unter Umständen gewisse unerwünschte Nebenwirkungen der Gasionen mit sich, indem z. B., vor allem beim Ausschlagsverfahren, die zu untersuchende Oberfläche oder die Sonden störende Polarisationserscheinungen erleiden können[13]).

Die Kondensatormethode hingegen ist hiervon weitgehend frei, auch im Vakuum anwendbar, obgleich hiermit andere Komplikationen verbunden sind. Die Einstellgeschwindigkeit des Elektrometerausschlages hängt hier nur von derjenigen des Elektrometers und dem Schwingungsrhythmus ab, kann also unter Umständen wesentlich gesteigert werden und damit schnellere Voltapotentialänderungen zu messen gestatten. Sie entbehrt aber der oben erwähnten Vorteile der Ionisationsmethode.

35) Bei beiden Methoden muß dafür Sorge getragen werden, daß Störeinflüsse der Sonde bzw. Schwingplatte auf die Objektoberfläche und umgekehrt, z. B. durch $H_2O$-Dampfeinflüsse[14]), möglichst vermieden oder unschädlich gemacht werden.

Solche Störungen können vermieden werden, wenn es gelingt, eine Oberfläche herzustellen, die hiervon mit genügender Sicherheit frei ist und selbst keine anderen Störungen hervorruft. Oberflächen dauernd überfließender Flüssigkeiten zeigen nun erfahrungsgemäß eine sehr gute Konstanz und Reproduzierbarkeit der Voltapotentiale von $\pm$ 1 mV. Wasser und verdünnte wäßrige Lösungen sind aber wegen ihres $H_2O$-Dampfdruckes als konstante Vergleichsoberflächen nur in isothermer, ohnehin gesättigter $H_2O$-Dampfatmosphäre einwandfrei verwendbar, versagen aber dort, wo sie durch ihren $H_2O$-Dampf zeitliche Änderungen des Voltapotentials der Gegenfläche hervorrufen. Dagegen erscheint von vornherein und nach Vorversuchen eine durch Überlaufen dauernd erneuerte Oberfläche von reinem *Hg* als konstante Vergleichsoberfläche geeignet, die weitgehend frei von solchen $H_2O$-Störungen ist und daher zur Messung von $\Delta\psi$-Werten in feuchter Atmosphäre verwendet werden kann. Man muß allerdings z. B. durch Verwendung von Überlauf- und Auffanggefäßen aus *Pt* oder *Fe* dafür sorgen, daß keine störenden berührungselektrischen Zusatzeffekte des zu- und abfließenden *Hg* auftreten können. Noch größere Geschwindigkeiten bei der Entstehung neuer reiner Vergleichsoberflächen und damit noch größere Sicherheit vor störenden $H_2O$-Einflüssen scheint nach Vorversuchen eine *Hg*-Strahlsonde zu besitzen.

## 4. Apparaturen zur Messung des Voltapotentials[15])

41) Beim Aufbau der Apparatur zur Messung der Voltapotentiale an den die feste Kette aufbauenden Zweiphasensystemen wurde angestrebt, mit möglichst einfachen Mitteln, wie sie in jedem physikalisch-chemischen Laboratorium zur Verfügung stehen oder leicht zu beschaffen sind, mit einem Optimum an Einfachheit, Übersichtlichkeit und Meßgenauigkeit am gleichen Objekt zugleich das Prinzip der Ionisations- und das der Kondensatormethode anwenden zu können. Wie in Fig. 3 schematisch dargestellt, besteht die Meßapparatur im wesentlichen in einem Perrucca-[16]) oder auch in einem Lindemann-Elektrometer, das in Nadelschaltung auf eine Empfindlichkeit von 500 Skalenteilen je 1 Volt eingestellt ist. Die U-förmig gegeneinander gebogenen Pole[16]) des ersteren verhinderten auch

13) Derartige Polarisationserscheinungen wurden unter anderem erwähnt in der unter Fußnote 10 zitierten Arbeit.

14) Solche $H_2O$-Einflüsse wurden erörtert bei E. Lange, Voltapotentiale an $H_2O$-Phasen als Ursache der Gewitterelektrizität, Meteorolog. Zeitschr. **57**, 429, 1940, und Meteorologisch interessierende Voltapotentiale an $H_2O$-Phasen, Zeitschr. f. Elektrochemie **47**, 867, 1941.

15) Eine Zusammenstellung methodischer Fragen zur Messung von Voltapotentialen siehe bei Hans Lämmermann, Studien zur Voltapotentialmessung, Dissertation Erlangen 1942.

16) Siehe hierzu E. Perrucca, Ein neues Elektrometer, Zeitschr. f. Instr.-Kunde **47**, 524, 1927. Der Unterzeichnete dankt bei dieser Gelegenheit der Herstellerfirma des Elektrometers, Dr. Carl Leiß, Berlin-Steglitz, Feldstr. 10, für die sachgemäße Ausführung des Vorschlages, die ursprünglich glatten Pole U-förmig abzuändern, was sich, wie erwartet, bewährt hat.

bei 4hm, daß die Nadel bei versehentlich zu großem Ausschlag bis an die Polflächen gelangen und kleben bleiben konnte. Mit der Nadel war durch eine (in einem Metallrohr elektrostatisch geschützte) Leitung die runde auswechselbare Schwingplatte aus abgerasptem[17]) Kupferblech von 3,5 cm Durchmesser verbunden. Im Abstand von 1 bzw. 3 mm unter ihr befand sich das zu messende Objekt auf einer als metallische Ableitung dienenden, senkrecht mittels eines Hubtisches und waagerecht auf einer optischen Bank verschiebbaren Kupferplatte. Der Einstellzeit des Elektrometers von 1 Sekunde entsprechend wurde der Kondensatorplattenabstand mit einer Frequenz von 1—2 Schwingungen je Sekunde bei einer Amplitude von 2 mm verändert. Hierzu wurde entweder die Schwingplatte selbst mittels eines mit Bernstein isolierten Gestänges oder das Meßobjekt mittels eines geeigneten Tischaufsatzes unter Verwendung eines untersetzten Synchronmotors[18]) in senkrechte Schwingung gesetzt. Die niedrige Frequenz verhinderte vor allem bei der ersten Bewegungsart Erschütterungen des Objektes so weitgehend, daß auch Flüssigkeiten untersucht werden können, bei denen es u. U. auf völlige Ruhe der Oberfläche ankommt. Bei einem Mindestabstand $d_1 = 1$ mm, Höchstabstand $d_2 = 3$ mm, beträgt die Kapazitätsänderung $C_1 - C_2$ rund 5 cm; eine Gesamtkapazität von etwa 15 cm bedingt ein Empfindlichkeitsverhältnis $(U_2 - U_1)/U_1 = (C_1 - C_2)/(C_2 + C)$ von rund $1/4$. Eine Widerstandserdung über $2{,}5 \cdot 10^{10}$ Ohm[9]) erzeugt eine Abklingkonstante $\tau = R \cdot C \sim 1/2$ Sekunde, so daß der endgültige Meßfehler gemessener $\Delta\psi$-Werte größenordnungsmäßig 1mal so groß wie die Ablesegenauigkeit des Elektrometers ist. Kapazitive Störungen der Umgebung waren durch Abschirmung ausgeschaltet; die Umschaltung von Erdung auf Widerstandserdung rief keinen merklichen Ausschlag hervor; die schwingende Meßplatte zeigte, außer gegen das Meßobjekt, keine störenden Kapazitätsschwankungen gegen die sonstige Umgebung des Meßsystems Schwingplatte-Leitung-Elektrometerfaden.

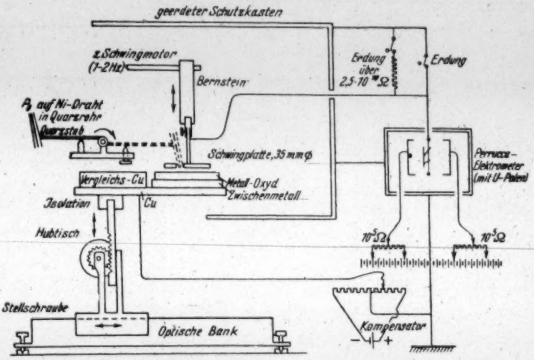



Fig. 3. Apparatur zur Messung von Voltapotentialen nach der Kondensator- und Ionisationsmethode.

42) Das zu messende Objekt war über einen geeigneten Kompensator an das geerdete Elektrometergehäuse angeschlossen. Bei benötigten Kompensationsspannungen unter 1 Volt war meist ein Simplex-Ionometer[19]) oder ein Pehavi-Instrument[20]) ausreichend. Für wesentlich größere Kompensationsspannungen wurde ein besonderer Kompensator benutzt, dessen nachstehende Schaltskizze Fig. 4 seine Zweckmäßigkeit für manche der vorstehenden und wohl auch für andere Zwecke erkennen läßt. Sein Potentiometer von 1000 Ohm[21]) hatte einen festen Mittelabgriff, so daß zwischen diesem und dem beweglichen Kontakt je nach Bedarf positive oder negative, stetig ineinander übergehende Kompensationsspannungen abgegriffen werden können. Liegt am Kompensator eine Hilfsspannung von 60 Volt, so wird mit dem Strombereichwähler $S_4$ einer der vorhandenen Kompensationsspannungsbereiche von $\pm 0{,}1$; $\pm 0{,}3$; $\pm 1$; $\pm 3$; $\pm 10$; $\pm 30$ Volt leicht und schnell eingestellt. Die abgegriffene, in diesen Bereichen liegende Spannung kann an einem Voltmeter[22]) von 200 Ohm innerem Widerstand und $\pm 0{,}1$ Volt Gesamtausschlag unter Verwendung eines passend eingestellten Vorwiderstandes mit der oft ausreichenden Genauigkeit von $1/2$ Proz. des End-

17) Die Herstellung möglichst definierter Metalloberflächen durch Abraspelung wurde einschließlich der Angabe früheren Schrifttums geschildert bei O. Klein und E. Lange, Die Elektronenaustrittsarbeiten der Metalle, Zeitschr. f. Elektrochemie **44**, 542, 1938.

18) Verwendet wurden selbstanlaufende Synchronmotoren der Firma Sander & Janssen, Berlin N 58, Sonnenburger Str. 70.

19) Hersteller: Firma Lautenschläger, München 15, Lindwurmstr. 29—31.

20) Hersteller: Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.

21) Bezogen von der Firma Lautenschläger, München.

22) Hierbei wurde als Voltmeter ein Mavometer Marke Gigant der Firma Gossen, Erlangen, verwendet.

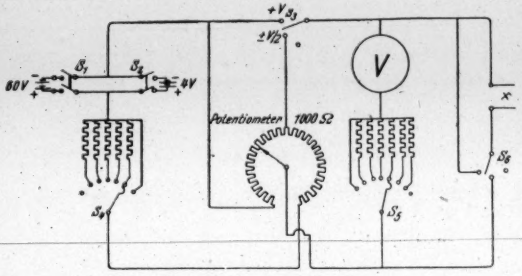



Fig. 4. Kompensator für Spannungsbereiche von ± 0,1 V bis ± 30 V. $S_1$ = Einschalter für angeschlossene Batterie von 60 Volt. $S_2$ = Einschalter für eingebaute Batterie von 4 Volt. $S_3$ = Bereichwähler, grob $\pm V/2$ oder $+V$. $S_4$ = Strombereichwähler, fein: aus; ± 0,1; ± 0,3; ± 1; ± 3; ± 10; ± 30 Volt. $S_5$ = Meßempfindlichkeitswähler ± 0,1; ± 0,3; ± 1; ± 3; ± 10; ± 30; ± 100 Volt; aus. $S_6$ = Schalter.

ausschlages abgelesen werden. Durch Umlegen von $S_3$ von $\pm V/2$ auf $+V$ kann man den Kompensationsspannungsbereich bis auf + 60 Volt erhöhen. Für kleinere Kompensationsspannungen genügt auch die eingebaute Spannungsquelle von 4 Volt. Steht der Schalter $S_3$ auf „aus", so können mit dem Kompensator auch von außen angelegte Spannungen gemessen werden. Wird Schalter $S_6$ von „kurz" auf „ein" umgeschaltet, so kann man damit unmittelbar von o auf die eingestellte Kompensationsspannung übergehen.

43) Die Messung eines Voltapotentials mit dieser Kondensatorapparatur erfolgt wie üblich in der Weise, daß man bei schwingender Platte diejenige Kompensationsspannung, erst grob und dann genauer, sucht, bei der der Elektrometerfaden keine periodische Verschiebung im Takt der Plattenschwingung zeigt. Ist zunächst eine größere oder eine kleinere Spannung als das zu kompensierende Voltapotential eingestellt, so schwingt der Elektrometerfaden um die Nullage. Mit einer besonderen Feineinstellschraube kann man gegebenenfalls am Schluß den Mindestabstand Schwingplatte-Objektoberfläche, ohne Berührung hervorzurufen, noch etwas verringern und dadurch die Einstellgenauigkeit der Kompensationsspannung etwas erhöhen. Die Meßgenauigkeit der Voltapotentiale läßt sich somit unter Umständen bis auf etwa ± 5 Millivolt steigern.

44) Die vorstehend beschriebene Kondensatorapparatur kann durch eine geringfügige Ergänzung auch zur Messung desselben Voltapotentials nach der Ionisationsmethode benutzt werden. Hierzu braucht nur die Luftschicht zwischen der Oberfläche des Objekts und der Meßplatte durch Umlegen einer indirekten Sonde, eines von einem isolierenden Quarzröhrchen getragenen Poloniumpräparates (auf der Stirnfläche eines Nickeldrahtes von 1 mm Durchmesser), genügend leitend gemacht zu werden, wie dies in Fig. 3 schematisch angegeben ist. Der Schwingmechanismus bleibt dann natürlich außer Betrieb. Bei einheitlichem Voltapotential der verschiedenen Oberflächenbezirke des Objektes und der Meßplatte ist es mit dieser Apparatur möglich, die Gleichheit der Meßergebnisse nach den beiden Methoden zu prüfen.

45) Bei dieser Gelegenheit erscheint es angebracht, auch auf eine bei der Ionisationsmethode als zweckmäßig erwiesene Sonderform der Sonde, eine Hohlsonde, hinzuweisen. Bei der meist üblichen Sonde, bei der sich das Polonium auf einer ebenen freien Fläche („Flachsonde") oder gar auf einem kugelförmigen Träger („Kugelsonde") befindet, verlaufen die α-Strahlen in einem räumlichen Winkel von mindestens 180°. Es wird also eine Luftschicht selbst zwischen zwei nur 1 mm entfernten parallelen Flächen ionisiert, deren Durchmesser mindestens einige Millimeter größer ist als die poloniumtragende Fläche; das gemessene Voltapotential erstreckt sich also auf eine verhältnismäßig große Objektoberfläche. Sofern nun noch genügend Luftionen auch seitwärts in benachbarte Bezirke mit anderen Voltapotentialen gelangen können, kann die Messung des zu untersuchenden Voltapotentials gestört werden.

Hier setzt nun der Vorteil der Hohlsonde ein. Benutzt man nämlich als Meßoberfläche die senkrecht zur Achse abgeschliffene Stirnfläche eines kleinen Metallhohlzylinders, in dessen Innern sich ein Poloniumpräparat, etwa an der Stirnfläche eines eingeschobenen Nickeldrahtes, befindet, so daß α-Strahlen noch mit genügender Intensität bis an das Zylinderende gelangen können, so wird auch nur das Voltapotential des kleinen Oberflächenelementes gegenüber dem Hohlraum des Hohlzylinders, weitgehend ungestört von äußeren Feldern, zur Messung gelangen. Voraussetzung ist nur, daß die an die Stirnfläche angrenzende freie Innenfläche des Hohlzylinders der Hohlsonde das gleiche Voltapotential wie die Stirnfläche selbst besitzt. Als optimale Entfernung Zylinderende-Drahtende hat sich eine etwa dem Innendurchmesser ähnliche Höhe ergeben. Diese kann gegebenenfalls mittels einer geeigneten Schraube mit Feinstellung am Metallkopf genügend genau eingestellt werden.

Wie weit man mit diesem Prinzip in der Herabminderung der Größe der zu messenden

Objektoberfläche kommen kann, zeigen Versuche mit einer Mikrohohlsonde, bei der als Hohlzylinder eine senkrecht zur Achse abgeschliffene Kanüle einer Injektionsnadel von 0,2 mm innerem Durchmesser und als Träger des Poloniums die Stirnfläche eines eingeschobenen Nickeldrahtes von ebenfalls 0,2 mm Durchmesser dient. Die Prüfung der Leistungsfähigkeit dieser Hohlsonde wurde derart vorgenommen[15]), daß mit ihr das Voltapotential der eben geschliffenen Oberflächen dreier durch zwei dünne Isolationsfolien voneinander getrennten Kupferblöckchen im Abstand Metall-Sonde von etwa 0,3 mm aufgenommen wurde, und zwar einmal bei unmittelbarer metallischer Verbindung aller drei Blöckchen, zum anderen bei einer an den mittleren Klotz geschalteten Hilfsspannung von z. B. 0,5 Volt. Wie aus der Skizze Fig. 5 hervorgeht, macht sich dieser Spannungsunterschied bereits voll bemerkbar, wenn die dicht über den ebenen Oberflächen der *Cu*-Phasen vorbeigeführte Mikrohohlsonde eine Übergangszone von etwa 1 mm Breite durchschritten hat. Man kann also im Bedarfsfall das Voltapotential bereits von einheitlichen kleinen Flächen von 2 mm Durchmesser, ungestört von anderen Voltapotentialen außerhalb dieses Bereiches, messen. Dies kann z. B. bei der Messung der Voltapotentiale entsprechend kleiner Einkristallflächen von Bedeutung sein.

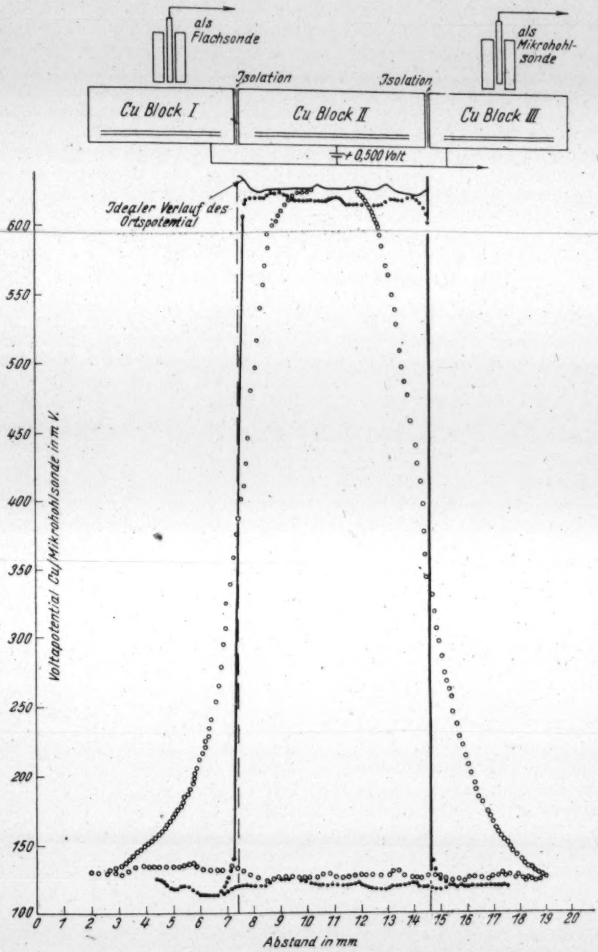



Fig. 5. Leistungsfähigkeit einer Mikrohohlsonde zur Messung von Voltapotentialen kleiner Flächenbereiche. ○○○ = Einstellung der Flachsonde auf ein Ortspotential. ···· = Einstellung der Mikrohohlsonde auf ein Ortspotential.

46) Schließlich sei in diesem Zusammenhang noch eine kompliziertere Meßapparatur erwähnt, mit der man auch mit der Kondensatormethode höhere Genauigkeit und größere Anzeigegeschwindigkeit erreichen kann. Auf Grund von Vorversuchen kann man statt eines Elektrometers auch ein Röhrenvoltmeter mit angekoppeltem, schnell anzeigendem Galvanometer zur Voltapotentialmessung verwenden. Da Röhrenvoltmeter stets einen gewissen restlichen Gitterstrom haben, muß man beim Umschalten von

unmittelbarer Erdung auf Erdung über den Hochohmwiderstand im allgemeinen mit einem Dauerausschlag rechnen, der von dem durch den Gitterstrom bedingten Potentialabfall am Hochohmwiderstand[23]) herrührt. Es muß angestrebt werden, diesen etwaigen Ausschlag möglichst klein, mindestens aber während einer Messung konstant zu halten, damit man bei der Kondensatormethode die entscheidenden, sich überlagernden periodischen Spannungsschwankungen noch erkennen kann oder, bei der Ionisationsmethode, damit sein Einfluß auf Voltapotentiale, die man nach dem Differenzverfahren erhält, herausfällt. Daher ist es zweckmäßig, von vornherein nur solche Röhrenvoltmeter zu verwenden, deren Gitterstrom möglichst klein ist. Bei einer derartigen Apparatur wurde als Röhrenvoltmeter ein Ultraionograph[21]) mit einer Röhre T 113 (Gitterstrom u. U. $10^{-13}$ Ampere) und ein angeschlossenss Schleifengalvanometer (Zeiss, Empfindlichkeit bei stehender Schleife $3 \cdot 10^{-8}$ Ampere je Skalenteil, Einstelldauer 0,5 Sekunden) verwendet; bei einer zweiten Apparatur war ein Röhrenvoltmeter nach Müller-Dürichen[24]) mit zwei Röhren T 114, Gitterstrom u. U. $2 \cdot 10^{-14}$ Ampere, mit einem Saitengalvanometer (Edelmann-München, eingestellte Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-10}$ Ampere je 1 mm Ausschlag bei 1 m Abstand, Einstelldauer 0,2 Sekunden) gekoppelt. Im letzteren Fall wurde die in einen Kühlschrank führende, freitragende Elektrometerleitung, deren Kapazität sich nicht unter den Wert von 90 cm senken ließ, dauernd über einen Hochohmwiderstand von $10^{-9}$ Ohm geerdet.

Die mit solchen Meßapparaturen[11]) erreichbare höhere Meßgenauigkeit kann bei der Anwendung der Ionisationsmethode voll zur Geltung kommen, sofern trotz des restlichen Gitterstromes, z. B. durch kapazitive Koppelung, störende Polarisationserscheinungen vermieden werden. Es erscheint aussichtsreich, auf dieser Grundlage unter Einbeziehung der Erfahrungen mit dem Photokompensator[25]) auch vom Kompensationsverfahren zum Ausschlagsverfahren und damit zur vollautomatischen photographischen Registrierung überzugehen. Auf weitere bei diesen Meßapparaturen gemachte Erfahrungen und zu beachtende Gesichtspunkte möge hier nicht eingegangen werden.

## 5. Meßergebnisse

Die in Fig. 6 graphisch dargestellten Meßergebnisse erstrecken sich auf die mit der Kondensatormethode und mit der Ionisationsmethode (mit indirekter Sonde) im Kompensationsverfahren in Luft ermittelten Spannungen $U$ der einzelnen Phasen der Kette gegen eine frisch

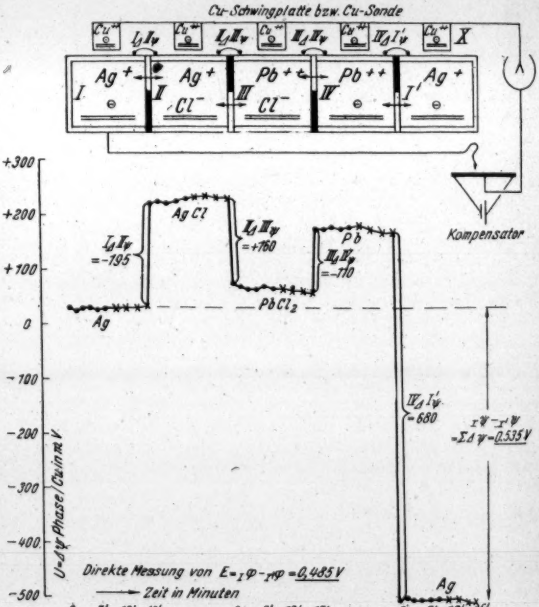



Fig. 6. $\varphi$-Verlauf und Voltapotentiale einer festen elektrochemischen Kette in Luft bei 20° C. ···· = Nach Kondensatormethode gemessene Voltapotentiale. ××× = Nach Ionisationsmethode gemessene Voltapotentiale.

23) Siehe hierzu die mit dieser Erscheinung zusammenhängende Arbeit von M. v. Ardenne, Über eine einfache Methode zur indirekten Messung von Gitterströmen, Jahrbuch der drahtlosen Telegraphie und Telephonie, Bd. 29, S. 88, 1927.

24) Hersteller: Firma Bergmann & Altmann, Berlin NW 7, Luisenstr. 46.

25) Photozellenkompensator Potentiolux der Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M.; siehe hierzu W. Hunsinger, Der Photozellenkompensator, Helios 45, H. 7, 1939. Ferner gibt es ein entsprechendes Fabrikat Kompensolux.

geraspelte Meßplatte $X$ aus Kupfer. Und zwar wurden über jeder Phase im Abstand von 1 Minute mehrere Messungen durchgeführt und ihre Ergebnisse unter jeder Phase eingetragen. Zur Erhöhung der Reproduzierbarkeit waren die Metallplatten $Ag$ und $Pb$ ebenfalls abgeraspelt und die in etwa gleicher Größe von $50 \times 50 \times 2$ mm gepreßten Halbleiterplatten aus im Wasserstrahlvakuum bei 100° C getrockneten reinen Präparaten von $AgCl$ und $PbCl_2$ hergestellt. Der graphisch dargestellte Verlauf der gemessenen Potentiale zeigt innerhalb der hier erreichten Genauigkeit der einzelnen Meßwerte von etwa 10 mV keinen erkennbaren Unterschied zwischen der Ionisations- und der Kondensatormethode.

Die im Differenzverfahren aus den entsprechenden Differenzen $\Delta U$ ermittelten Voltapotentiale $\Delta\psi$ der einzelnen Zweiphasensysteme der Kette, in denen der Einfluß der benutzten Meßplatte herausgefallen ist, sind ebenfalls in der graphischen Darstellung erkennbar. Am Schluß der Meßreihe war durch nochmalige Messung des Potentials der wieder unmittelbar auf die Ableiteplatte gelegten letzten $Ag$-Platte I' geprüft worden, daß sich das bereits vorher ebenso bestimmte Voltapotential gegen die Schwingplatte während der Meßzeit innerhalb der hier in Betracht zu ziehenden Reproduzierbarkeit praktisch nicht geändert hat. Als Differenz ${}_1\psi - {}_{1'}\psi = \Sigma\Delta\psi$ ergab sich ein Betrag von + 0,53 Volt.

Die anschließend nach Herstellung unmittelbarer metallischer Verbindung zwischen der oberen $Ag$-Platte I' mit dem Elektrometerfaden ebenfalls im Kompensationsverfahren stromlos als ${}_1\varphi - {}_{1'}\varphi$ gemessene EMK der Kette ergab 0,485 Volt, in Übereinstimmung mit früheren direkten Messungen[26]) bei 20° C zu 0,484 Volt.

Die theoretische Forderung, daß die EMK sich aus den gemessenen Voltapotentialen $\Delta\psi$ zusammensetzt, also $\varepsilon \equiv {}_1\varphi - {}_{1'}\varphi = {}_1\psi - {}_{1'}\psi = \Sigma\Delta\psi$ ist, ist im geschilderten Versuch innerhalb der hier üblichen Reproduzierbarkeit erfüllt. Ähnliche Verhältnisse haben sich in mehreren entsprechenden Versuchen ergeben.

## 6. Bedeutung der Ergebnisse

Die Bedeutung der Messung solcher Voltapotentiale liegt zunächst allgemein in der weiteren Einbeziehung einschlägiger experimenteller und theoretischer Verfahren der Elektrostatik in den Rahmen elektrochemischer Untersuchungen. Aus verschiedenen Gründen hat z. B. die Entwicklung der Elektrochemie in den letzten Jahren immer mehr zur Verwendung stromloser Verfahren[27]) zur Messung von Spannungen geführt; und das erfreulich rege experimentelle und theoretische Interesse für den elektrischen Feinbau von Atomen, Molekülen, Molekelansammlungen, Grenzschichten[28]) und Phasen hat durch eine tiefere Durchdringung mit einschlägigen elektrostatischen Grundprinzipien zum Teil große Erfolge gezeitigt. Es ist daher nur wünschenswert, wenn in der künftigen Elektrochemie auch die Untersuchungsmethodik der Voltapotentiale mehr als bisher gepflegt und weiter entwickelt wird. Wahrscheinlich können dadurch manche theoretische Probleme überhaupt erst auf eine feste experimentelle Grundlage gestellt und zur Entfaltung gebracht werden.

61) Ein methodisches Ergebnis von allgemeiner Bedeutung liegt in dem hier und bei anderen Gelegenheiten erbrachten experimentellen Nachweis, daß Ionisationsmethode und Kondensatormethode im allgemeinen die gleichen Werte für das Voltapotential einer untersuchten Phase ergeben haben. Daraus folgt, daß die Ionisationsmethode auch bei Anwendung auf schlechte Leiter wie $AgCl$, $PbCl_2$, Metalloxyde innerhalb der hier erreichten Meßgenauigkeit von 5–10 mV praktisch frei von den an sich möglichen, vorn kurz angedeuteten Bedenken[29]) ist, daß bei ihr, im Gegensatz zur Kondensatormethode, zusätzliche Störungen durch unerwünschte Polarisationserscheinungen auftreten können. Es ist denkbar, daß gelegentlich beobachtete Unterschiede hauptsächlich von Inhomogenitäten mancher Objektoberflächen herrühren, die also bei der nach der Ionisationsmethode mit einer kleinen $Po$-Hohlsonde von z. B. 2 mm Durchmesser durchgeführten Messung individuell in Erscheinung treten, während sie bei der Messung nach der Kondensatormethode mit einer integrierenden Schwingplatte von etwa 3 cm Durchmesser nicht zur Beobachtung gelangen. Aus der Gleichheit der nach beiden

26) M. Katajama, Über Amalgamkonzentrationsketten, chemische Ketten und Daniellketten mit festen Elektrolyten, Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 566, 1908.

27) Unter den zahlreichen Hinweisen des Schrifttums auf Methoden zur stromlosen Spannungsmessung in der Elektrochemie seien nur erwähnt die Zusammenstellungen von F. Müller und von W. Böttger im 3. Teil von Physikalische Methoden der analytischen Chemie, herausgegeben von W. Böttger, Leipzig 1939.

28) Eine Zusammenstellung einschlägiger Gesichtspunkte und früheren Schrifttums siehe bei E. Lange und M. Wiedemann, Elektrostatische Potentiale an elektrochemisch wichtigen Systemen starrer Ladungsschichten, Zeitschr. f. Elektrochemie **47**, 568, 1941.

29) Einschlägige Gesichtspunkte zu den Bedenken gegen die Ionisationsmethode siehe in der in Anm. 10 zitierten Arbeit.

Methoden gemessenen Voltapotentiale kann man also zugleich auf ausreichende Homogenität der untersuchten Objektoberfläche schließen. Der praktische Nutzen dieses Nachweises liegt darin, daß man sich oft auf die experimentell einfachere Ionisationsmethode beschränken kann, wenn die Kondensatormethode aus anderen Gründen Schwierigkeiten verursachen würde.

62) Ferner bietet das gemessene Voltapotential $\Delta\psi$ eines elektrochemischen Zweiphasensystems I/II bereits für sich Interesse dank gewisser Beziehungen zu anderen Größen, für die sich somit Berechnungsmöglichkeiten ergeben. So eröffnet der im Potentialschema Fig. 1 verwendete Zusammenhang $\Delta\psi = -\Delta\alpha/z \cdot F\,(= \Delta A_\ominus)$ mit den realen Potentialen $\alpha$ der betreffenden potentialbestimmenden Ionenart bzw. Austrittsarbeiten $A_\ominus$ die Möglichkeit, bei Kenntnis der Austrittsarbeit einer Ionenart für eine Phase die entsprechende der anderen Phase zu berechnen. Zum Beispiel kann man die Elektronenaustrittsarbeit des Zinks aus derjenigen des Kupfers nach ${}_{Zn}A_\ominus = {}_{Cu}A_\ominus - {}^{Zn}\Delta^{Cu}\psi$ unter Verwendung des Voltapotentials ermitteln. Eine wertvolle Erweiterung hierbei bieten die Beziehungen der Austrittsarbeiten zweier Ionen einer Phase zu anderen Größen. So hängen die Austrittsarbeiten $A_{Ag^+}$ und $A_{Cl^-}$ für festes $AgCl$ mit der Gitterenergie $U_{AgCl}$, der Sublimationsenergie $S_{AgCl}$ und der Ionisierungsenergie des gasförmigen Moleküls $AgCl$ $I_{AgCl}$ nach $A_{Ag^+} + A_{Cl^-} = U_{AgCl} = S_{AgCl} + I_{AgCl}$ zusammen. Bei Kenntnis z. B. von $U_{AgCl}$ könnte man aus einem bekannten Wert für $A_{Ag^+}$ die unbekannte Austrittsarbeit $A_{Cl^-}$ des $Cl$-Ions für $AgCl$ berechnen. Es sind bereits bei früherer Gelegenheit[30]) auf dieser Grundlage theoretisch interessante experimentelle Einzelwerte für die realen Hydratationswärmen der Ionen ermittelt worden. Auf diesen und anderen Beziehungen fußend, eröffnet sich jedenfalls ein ganzes Arbeitsgebiet zur Ermittlung realer Ionenaustrittsarbeiten für feste und auch flüssige Phasen, die sonst nicht oder nur schwer experimentell zugänglich sind.

63) Was nun im besonderen die Ermittlung der Voltapotentiale einer festen Kette anbelangt, so kommt darin der erhebliche didaktische Wert der graphisch darstellbaren quantitativen Veranschaulichung des Aufbaues einer sonst allein bekannten EMK aus wirklich gemessenen Einzelpotentialen zum Ausdruck. Verständlicherweise ist es erfahrungsgemäß auch und gerade für den, der erstmalig in diese theoretisch interessanten und praktisch wichtigen Grundlagen der Elektrochemie einzudringen bestrebt ist, eindrucksvoll, wenn er nicht nur den stofflichen Aufbau einer Kette aus den Einzelphasen überschauen und vorgeben kann, sondern wenn er auch die hier ja im Vordergrund des Interesses stehenden energetischen Kennzeichen zunächst der einzelnen Zweiphasensysteme für sich, aber dann und vor allem auch als Teile der daraus zusammengesetzten Kette experimentell erfassen und damit einer aussichtsreichen theoretischen Behandlung zugängig machen kann. Dieser Vorteil gegenüber den sonst höchstens in Form von hypothetischen Werten zur Verfügung stehenden Einzelpotentialen ist so entscheidend, daß man die zunächst noch vorhandene, etwas beschränkte Reproduzierbarkeit der in Luft gemessen $\Delta\psi$-Werte gern in Kauf nehmen wird. Wahrscheinlich wird ja eine gründlichere experimentelle und theoretische Bearbeitung dieses Gebietes, als es bisher der Fall war, auch zu einer Klärung der Ursachen dieser Schwankungen, die mit noch nicht genügend definierten Oberflächenerscheinungen zusammenhängen dürften, führen und damit auch Möglichkeiten zu einer Steigerung der Reproduzierbarkeit ergeben.

64) Eng damit hängt die Möglichkeit zusammen, auch an Hand von gemessenen Größen von vornherein vor dem bisweilen noch zu findenden Irrtum bewahrt zu werden, daß der Einzelpotentialsprung an der Grenze der beiden aneinander stoßenden verschiedenen Metalle der Kette beim Aufbau und bei der Definition der EMK vernachlässigt werden könne[3]), derart etwa, daß die EMK die elektrische Potentialdifferenz zwischen den beiden verschiedenen metallischen Phasen I und IV darstelle. Stets müssen die Kettenendphasen chemisch gleicher Art sein; von vornherein ist dies nur manchmal der Fall, z. B. bei Redoxysystemen oder Konzentrationsketten. An der richtigen Definition der EMK $\mathcal{E} \equiv {}_{I}\varphi - {}_{I}\varphi = {}_{I}\psi - {}_{I}\psi$ ändert auch die wohlbekannte Tatsache nichts, daß man zur Messung der EMK die metallischen Verbindungsdrähte zum Voltmeter einfach an die beiden verschiedenen Metallenden einer Kette, z. B. an I und IV, anzuschließen braucht, da ja in dem dabei entstehenden, rein metallischen Teil des Mehrphasensystems dank der Gültigkeit des Voltaschen Spannungsgesetzes die Zwischenmetalle sich nicht bemerkbar machen und, wie leicht übersehbar, von selbst, mittelbar oder unmittelbar, die Wirkung der Phasengrenze zwischen den beiden Metallen I und IV auf die gemessene EMK notwendig

30) O. Klein und E. Lange, Die Normalvoltapotentiale $\Delta\psi_0$ der wichtigsten elektrochemischen Zweiphasensysteme, insbesondere der Elektroden: Metall/Metallsalzlösung. Zeitschr. f. Elektrochemie **43**, 570, 1937.

zustande kommt. Oft, z. B. in der sogenannten Daniell-Kette $Cu|Cu$-Salz$|Zn$-Salz$|Zn|Cu$, stellt sogar das Voltapotential zwischen den beiden verschiedenen Metallen, hier zwischen $Zn$ und $Cu$ mit rund 0,8 Volt, den Hauptanteil am Aufbau der EMK dar[30]). Es ist also auch unrichtig, z. B. die EMK einer solchen Kette als Differenz zweier Potentialsprünge Metall/Metallsalzlösung zu betrachten, auch wenn man derartige Ketten stofflich aus je zwei sogenannten Halbelementen oder Elektroden zusammensetzen und ihre EMK aus der Differenz der EMK zweier anderer Ketten vorausberechnen kann, die aus je einer dieser Elektroden und einer gemeinsamen Bezugselektrode bestehen.

65) Schließlich ist es vom thermodynamischen Standpunkt aus wertvoll, an Hand der Summe der gemessenen Voltapotentiale ein weiteres, verhältnismäßig leicht zugängliches Hilfsmittel zu besitzen, um Aufschluß über die Affinität $\mathfrak{A} = z \cdot F \cdot \Sigma \Delta \psi$ der in der ganzen Kette sich abspielenden stofflichen Gesamtreaktion zu erhalten. Im vorliegenden Fall der Kette $Ag|AgCl|PbCl_2|Pb|Ag$ kann man die Affinität $\mathfrak{A}$ der freiwilligen Reaktion $AgCl + 1/2\ Pb \rightarrow Ag + 1/2\ PbCl_2$ auch nach $\mathfrak{A} = \Sigma \nu_i \mathfrak{A}_i$ aus den Bildungsaffinitäten[31]) $\mathfrak{A}_{AgCl} = 26{,}2$ kcal und $\mathfrak{A}_{PbCl_2} = 75$ kcal zu $\mathfrak{A} = 11{,}3$ kcal berechnen und zum Vergleich heranziehen, woraus sich die EMK zu $\mathfrak{A}/F = 0{,}51$ Volt ergibt, in ausreichendem Einklang mit den hier und früher gemessenen Werten für die EMK und mit $\Sigma \Delta \psi$.

Aus den vorstehenden Gesichtspunkten zu den verhältnismäßig einfach ausführbaren Voltapotentialmessungen ist wohl auch für den Fernerstehenden zu entnehmen, daß die stärkere Verwendung dieser experimentellen und theoretischen Unterlagen, selbst bei der bisher erreichten, etwas beschränkten Reproduzierbarkeit, für zahlreiche elektrochemische Fragen von erheblichem Interesse sind.

Die Durchführung der vorstehenden Arbeit wurde dankenswerterweise durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft durch Zuweisung von Mitteln, von Herrn Mechanikermeister Ludwig Weyl und von Fräulein Christine Brunnacker durch Laboratoriumshilfe unterstützt.

31) Entnommen aus der Zusammenstellung der Bildungsarbeiten chemischer Verbindung im Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Erg.-Bd. III, 3, S. 2836.

Erlangen, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Universität.

*(Eingegangen 21. April 1943)*

## Die Unterschreitung der spektralanalytischen Nachweisbarkeitsgrenze eines Spuren-Elementes durch die Analyse der kernphysikalischen Emissionen

Von R. und K. Döpel, Leipzig

### I. Problemstellung

Vor etwa 80 Jahren entstand durch die Arbeiten von Bunsen und Kirchhoff aus der Beobachtung optischer Spektren von Flammen die chemische Spektralanalyse. Damit war nicht nur eine Methode gefunden, die infolge ihres geringen Zeitaufwandes mit anderen analytischen Methoden konkurrieren konnte, im übrigen aber doch nur dasselbe Ziel erreichte, sondern die Spektralanalyse gab auch auf Fragen Antwort, die bis dahin unlösbar scheinen mußten. Es sei nur erinnert an die Frage nach der chemischen Zusammensetzung der Sterne oder nach der Existenz von Verbindungen, die so instabil sind, daß sie sich dem Zugriff des Chemikers prinzipiell entziehen. Dabei handelte es sich zunächst um eine qualitative Analyse. Der Schluß von der Intensität der Spektrallinienträger schien zunächst unmöglich, da es Fälle gibt, in denen die Anwesenheit eines Elementes die Emission der Spektren eines anderen Elementes vollkommen unterdrückt. In den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts wurden jedoch diese Schwierigkeiten durch Ausarbeitung geeigneter Anregungsmethoden und Eichverfahren mehr und mehr überwunden. Die quantitative Spektralanalyse hat schließlich ihren methodischen Abschluß so weit erreicht[1]), daß wir heute nicht nur ihre Leistungen übersehen, sondern auch ihre Grenzen. Gerade die Betrachtung der letzteren läßt die Frage aufkommen, ob es nicht Wege gibt, die Grenze dieser praktisch zerstörungsfreien Elementanalyse doch irgendwie noch zu unterschreiten.

Bei den bei der chemischen Spektralanalyse benutzten Spektren handelt es sich stets um Emissionen der Atomschalen. Nun können wir aber auch die Kerne der Atome seit einiger Zeit praktisch alle zur Emission anregen. Sollte es nicht vielleicht möglich sein, auch diese Emissionen der Elementaranalyse zugänglich zu machen?

### II. Leistungen und Grenzen der quantitativen Spektralanalyse

Die Hauptvorteile der quantitativen Spektralanalyse liegen bei technischer Zielsetzung

1) Bericht über die Fortschritte der letzten Jahre und Literaturverzeichnis bei W. Seith, Zeitschr. f. Elektrochem. 48, 33–56, 1942.

bekanntlich in dem geringen erforderlichen Zeitaufwand und in der niedrigen Nachweisgrenze bei kleinen erforderlichen Probemengen. Je nach den Komponenten der Substanz braucht man für eine Analyse wenige Minuten bis zu einer Stunde (betriebsfähige Apparatur selbstverständlich vorausgesetzt) und eine Probenmenge von 0,1–10 mg. Soweit diese verdampfende Substanzmenge für den Prüfkörper ohne Bedeutung ist, kann man die Methode noch unter die zerstörungsfreien Analysen rechnen.

Daß diese Analyse Lokalwerte der Substanzzusammensetzung liefert, wird man nur als Vorteil betrachten können, wenn solche zielgemäß erwünscht sind. Ist der Mittelwert erforderlich, dann muß eben die Analyse mehrfach wiederholt werden, was sich in ungünstig gelagerten Fällen durchaus zeitraubend gestalten kann.

Da die quantitative Spektralanalyse natürlich an einen bestimmten Schwärzungsbereich der photographischen Platte gebunden ist, so sind die prozentigen Fehler der Anteilsbestimmung eines Spurenelementes leider von der Höhe dieses Anteiles ziemlich unabhängig; sie liegen etwa zwischen 2 und 10 Proz. Bei höheren Gehalten des Spurenelementes in einem Grundelement ist daher die Spektralanalyse der chemischen Analyse unterlegen. Ihr Anwendungsbereich liegt also vorzugsweise bei Gehalten des Spurenelementes von weniger als 10 Proz. des Grundelementes. – Im übrigen beruht die Gehaltsbestimmung bekanntlich auf Eichmethoden, die ihrerseits Standardsubstanzen voraussetzen, deren Zusammensetzung chemisch analysiert oder durch die Art der Herstellung als bekannt vorauszusetzen ist.

Die Nachweisbarkeitsgrenze der Konzentration des Spurenelementes ist dadurch gegeben, daß mit sinkender Konzentration die Analysenlinien des Elementes im Schwärzungsuntergrund der photographischen Platte versinken.

In Fig. 1 wird dieses Verhalten durch die (schematische!) Wiedergabe einer Photometerkurve[2]) für den Iridiumnachweis in Platin angedeutet. Die Kurve dient der quantitativen Analyse nach der Methode der homologen Linienpaare. Die Iridiumlinie 3221 wird mit den benachbarten *Pt*-Linien verglichen; sie erreicht die Schwärzung einer dieser *Pt*-Linien bei der *Ir*-Konzentration, die in der Verbindungslinie eben dieser *Pt*-Linie mit der *Ir*-Linie angegeben ist. Die Figur würde der Konzentration 27 Proz. *Ir* in *Pt* entsprechen. Bei 0,3 Proz. *Ir* würde die *Ir*-Intensität bereits auf die geringe Intensität der rechts davon stehenden *Pt*-Linie 3212 abgesunken sein, die sich nur noch wenig über den Untergrund erhebt. Dieser Untergrund ist bedingt durch Streulicht (optische Materialfehler), Banden und Kontinua von Verbindungen oder auch kleiner glühender Partikel und durch die Ausläufer der Linien der Grundsubstanz. Daher

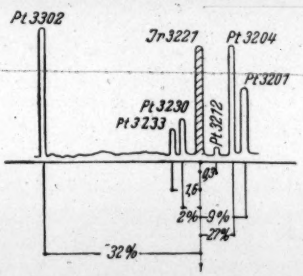



Fig. 1. Schematische Darstellung der Erfassungsgrenze von *Ir* in *Pt*.

ist die Nachweisgrenze eines Spurenelementes auch von der Grundsubstanz abhängig; so ist z. B. *Sn* in *Mg* bis zu 0,005 Atomprozent *Sn* nachweisbar, in *Pb* dagegen noch bis zu 0,0005 Atomprozent. – Durch Erhöhung der linearen Dispersion läßt sich natürlich die Untergrundschwärzung der Photoplatte relativ zu den Linien teilweise herabsetzen, doch kommt man dabei aus Intensitätsgründen bald zu einer praktischen Grenze. Die Nachweisbarkeitsgrenze liegt je nach der Kombination von Spurenelement und Grundelement bei Konzentrationen zwischen $10^{-4}$ und $10^{-6}$.

Die für den Nachweis eines Spurenelementes erforderliche Menge dieses Elementes ergibt sich aus den eben genannten Grenzen und der verbrauchten Probenmenge; sie liegt also je nach den Partnern zwischen $10^{-6}$ und $10^{-10}$ g.

## III. Experimentelle Grundlagen einer kernphysikalischen Spurenelementsuche

a) Auswahl der Emissionsart. Von den Emissionen der Atomschale hat man von jeher nur die elektromagnetische Strahlung für die Zwecke der Spektralanalyse herangezogen; man könnte daher versuchen, dies auch bei den Emissionen des Atomkernes zu tun. Nun besteht die Kern-$\gamma$-Strahlung zwar ebenfalls aus diskreten Linien; aber deren Analyse ist sehr viel schwerfälliger und führt unter den bei unserer Absicht möglichen Versuchsbedingungen nicht zu der Präzision, die der optische Spektrograph gewährleistet; außerdem ist die Indikations-

2) Walter Gerlach und Werner Gerlach, Chem. Spektralanalyse. II. Teil.

ausbeute der $\gamma$-Strahlung infolge der geringen Energieabgabe pro cm durchstrahlter Materie höchst mäßig; von 1000 $\gamma$-Teilchen, die einen Indikator treffen, werden nur wenige registriert. Man wird daher von der Verwendung der $\gamma$-Strahlen allein kaum eine Unterschreitung der optisch-spektralanalytischen Spurennachweisgrenze erwarten dürfen.

Dies gilt in noch stärkerem Maße von den Neutronenemissionen der Kerne.

Die Indikationsausbeute der elektrisch geladenen korpuskularen Kernstrahlen beträgt dagegen 100 Proz. Die primären $\beta$-Teilchen scheiden zunächst aus, da sie nicht mit diskreten Energien, sondern als Kontinua emittiert werden. Die Energie der diskreten $\alpha$-Teilchen läßt sich bei einigem Aufwand mit der gleichen Präzision bestimmen, wie sie bei der optisch-spektralanalytischen Spurensuche angewandt wird. Die apparative „Linienbreite" der $\alpha$-Teilchen ist jedoch so beträchtlich größer als die der optischen Spektrallinien, daß sehr häufig doch Überdeckungen eintreten würden. Darüber hinaus erfordert die Methode eine so hohe $\alpha$-Teilchenzahl, daß man zur Zeit nicht daran denken kann, diese Intensität durch künstliche Kernprozesse an Spurenelementen zu erzeugen.

Dies gilt in gleichem Maße von den Protonen, Deuteronen und den sekundären $\beta$-Teilchen.

Die Kernspektren in der gleichen Weise für die Elementaranalyse zu verwenden wie die optischen Spektren der Atomschale, scheint demnach für die nächste Zeit unmöglich zu sein.

Nun ist aber die Emission einer Strahlung nicht nur durch ihre Qualität und Energie, sondern auch noch durch ihre Abklingzeit ausgezeichnet. Die optischen Spektrallinien haben nun zwar Abklingzeiten, die sich zum Teil um mehrere Größenordnungen unterscheiden; aber da sie meist bei Bruchteilen von Sekunden liegen und größere Abklingzeiten wegen der dann eintretenden Störung der Emission nur zu stark verstümmelten Effekten führen, so sind sie für die Unterscheidung der Emissionen vollkommen ungeeignet. Ganz anders liegt der Fall jedoch bei den primären $\beta$-Spektren der Atomkerne. Hier kann eine Störung der Emission aus mancherlei Gründen praktisch überhaupt nicht eintreten, so daß hier die beobachtete zeitliche Intensitätsabnahme der Strahlung nur noch eine Funktion der Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den betreffenden Kernzuständen darstellt und sich bekanntlich ungestörte Abklingungseffekte bis zu vielen Jahren ausbilden können.

Diese ausgezeichnete Eigenschaft der Kern-$\beta$-Strahlung eignet sich – in bestimmten Fällen wenigstens – in Verbindung mit $\beta$-Energiemessungen durchaus zur Bestimmung der Strahlung und damit des Strahlungsträgers[3]). So wie im Optischen der Spektrograph die einzelnen Emissionen durch ein räumliches Nebeneinander unterscheidbar macht, so haben wir bei der Kern-$\beta$-Strahlung eine apparativ sehr einfache Methode, die Emissionen der einzelnen Kerne durch ein zeitliches Nacheinander zur Trennung zu bringen. Wir beschränken damit die Anwendbarkeit der Methode zunächst bewußt auf Kerne mit langsam abklingender $\beta$-Strahlung.

b) Anregung der $\beta$-Emission. Von allen möglichen Anregungsarten der künstlichen $\beta$-Aktivität kommen im Interesse einer möglichst großen Ausbeute auch bei schweren Kernen nur die Bombardierung mit langsamen Neutronen und allenfalls noch die mit raschen Deuteronen in Frage. Um apparativ eine gleichmäßige Neutronendichte innerhalb eines größeren Raumgebietes zu erreichen, wird man die erstere Anregungsart – Anregung durch in $H_2O$ verlangsamte Neutronen – vorziehen. Während sich bei der optisch-spektralen Spurenelementsuche die Intensität und Dauer der Anregung mit Aussicht auf Erfolg nur bis zu einer gewissen Grenze steigern läßt, oberhalb welcher dann nur noch Störungen zu erwarten sind (Linienverbreiterung, Selbstumkehr, Plattenschleier u. a.), ist das bei der Anregung der $\beta$-Aktivität durch langsame Neutronen innerhalb des zur Zeit experimentell überhaupt möglichen Intensitätsbereiches noch längst nicht der Fall. Angeregte Atomkerne können weder sich gegenseitig noch die emittierte Strahlung beeinflussen. Sowohl die gesuchte Emission als auch der übrige Strahlungs-„Untergrund" klingen exponentiell ab, damit also auch ihr Verhältnis; vorausgesetzt, daß die gesuchte Emission die längste Abklingzeit hat und die Anregung intensiv genug war, kann man daher mit dem Beginn der Messung so lange warten, bis der Strahlungs-„Untergrund" relativ zur gesuchten Strahlung verschwindend klein geworden ist, ohne daß letztere unter den meßbaren Bereich gesunken ist. Hierin liegt ein entscheidender Vorteil der Trennung der Strahlungen durch die verschiedenen Abklingzeiten gegenüber der nach Energien bei der optischen Spektralanalyse. Man wird also nach Möglichkeit die intensivsten ${}_0n^1$-Quellen anwenden (Zyklotron) und dabei von etwaigen noch stärkeren ${}_0n^1$-Quellen immer noch eine

3) Bekanntlich wird diese Strahlung auch in der schon seit Jahrzehnten angewandten Indikatormethode benutzt, bei der einem interessierenden Element eine möglichst gewichtslose Menge eines radioaktiven Elements als Indikator beigemischt wird. Auch zur Kontrolle chemischer Trennmethoden wurde die $\beta$-Emission bereits verwandt, z. B. Erbacher und Philipp, Zeitschr. f. angew. Chem. **48**, 409, 1935.

weitere Hinausschiebung der Spurennachweisgrenze erhoffen können.

c) Trennung der $\beta$-Emissionen verschiedener Emissionsträger. Für den Fall, daß das gesuchte Spurenelement gegenüber dem Grundelement oder gegenüber anderen Beimengungen die längste Abklingzeit hat, ist oben schon alles gesagt worden.

Ist die Abklingzeit der gesuchten Strahlung dagegen mit Abstand die kleinste, dann liegt der Fall auch wieder einigermaßen günstig, sofern nur der Einfangquerschnitt des gesuchten Kernes relativ groß ist; man wird dann etwa nur eine Halbwertszeit lang bestrahlen, in der Hoffnung, daß dann zu Anfang die Strahlung des gesuchten Kernes überwiegt, was natürlich durch Abkling- und Reichweitenmessung nachträglich zu kontrollieren ist. Sind die Abklingzeiten von Spurenelement und Grundelement dagegen praktisch gleich, dann scheint die Unterscheidung zunächst aussichtslos. Sie braucht es aber durchaus nicht zu sein. Bei gleichen Abklingzeiten der beiden Strahlen brauchen ja nicht auch automatisch ihre $\beta$-Energien gleich zu sein; denn diese hängen ja nicht nur von den Abklingzeiten ab, sondern auch noch vom individuellen Kern und vor allem sehr stark von der Änderung des Kernspins bei der $\beta$-Emission.

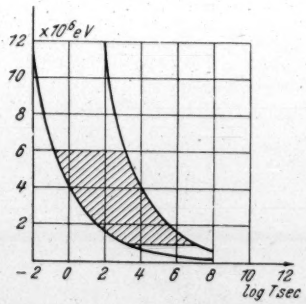



Fig. 2. Beziehung zwischen den Abklingzeiten der $\beta$-Strahler und ihren Energien. Die weitaus meisten Strahler liegen erfahrungsgemäß in dem schraffierten Gebiet.

Fig. 2 zeigt der Anschaulichkeit halber zwei $E = f(t)$-Kurven, zwischen denen erfahrungsgemäß die Energien von Emissionen bestimmter Emissionswahrscheinlichkeit liegen können. Liegt nun der Fall vor, daß die Strahlung des gesuchten Kernes die größte Energie hat, dann läßt sie sich durch entsprechende Absorptionsfolien wiederum von den übrigen Strahlungen sehr leicht abtrennen.

Natürlich setzt die begründete Anwendung solcher Trennung die möglichst umfangreiche und genaue Kenntnis der $\beta$-Emissionen voraus; aber deren tabellarischer Besitz ist schließlich nur eine Frage der Zeit.

d) Bestimmung der Konzentration eines Spurenelementes aus seiner $\beta$-Strahlintensität. Während bei der optisch-spektralanalytischen Spurensuche keineswegs direkt aus der Strahlintensität auf die Konzentration geschlossen werden kann, die Spektren der Probe vielmehr — wenigstens im Prinzip — von Konzentration zu Konzentration mit Standardproben bekannter Konzentration verglichen werden müssen, liegt die Konzentrationsbestimmung bei der kernphysikalischen Methode prinzipiell einfacher:

Die gesuchte Konzentration des Spurenelements ist der Intensität seiner $\beta$-Strahlung proportional, vorausgesetzt, daß die beiden zu vergleichenden Proben in gleicher Weise bestrahlt wurden und die $\beta$-Strahlen zwischen Emission und Indikation die gleiche Schwächung erleiden.

Diese beiden Einschränkungen erfordern zwei Vorsichtsmaßregeln bzw. Korrekturen. Die gleiche Bestrahlung wird am sichersten erreicht, indem man die beiden zu vergleichenden Proben bei gleicher Gestalt in einem radial-symmetrischen Neutronenfeld (Neutronenquelle in $H_2O$) getrennt voneinander, aber symmetrisch zur Neutronenquelle aufstellt. Müssen sich jedoch die beiden Proben bis auf weniger als 2 cm nahe kommen, so ist zu bedenken, daß infolge der Diffusion der Neutronen und ihrer schließlichen Absorption in $H_2O$ jeder in das $H_2O$ gestellte Körper eine Neutronensenke verursacht.

Fig. 3 zeigt die Ausmessung einer extremen Senke, wie sie durch ein $Cd$-Blech in $H_2O$ entstanden ist, das alle auftreffenden Neutronen absorbiert. Im allgemeinen wird die durch die Proben bewirkte Senke sehr viel geringer sein, bei dünnen Folien wird der Einfluß meist weniger als 10 Proz. betragen. Am sichersten ist es aber, die Neutronenfelder der Umgebungen der bestrahlten Proben mit einer kleinen Hilfsfolie des gleichen Materials zu vergleichen. Die Neutronenfelder innerhalb des Probenvolumens sind natürlich nur bis zu einer Tiefe von Belang, aus der die $\beta$-Teilchen noch herauskommen können, in diesem Bereich ist die Neutronenintensität von der an der Oberfläche der Probe höchstens um einige Prozente verschieden. Ist die Probe so dick, daß die $\beta$-Teilchen in ihr selbst bereits merklich geschwächt werden, dann ist an der festgestellten $\beta$-Intensität eine Absorptionskorrektur anzubringen. Wir nehmen den einfachsten Fall an, daß es sich um 2 Proben

(1 und 2) handelt, mit den Dicken $d_1$ und $d_2$, den Flächen $f_1$ und $f_2$, den Absorptionskoeffizienten $\mu_1$ und $\mu_2$ in bezug auf die Spurenelement-$\beta$-Teilchen, und den Spurenelementatomzahlen pro cm³ $N_1$ und $N_2$. $N_1^* = KN_1$ und $N^* = KN_2$

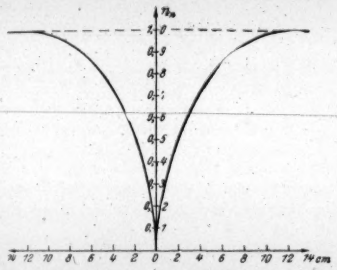



Fig. 3. Neutronensenke, erzeugt durch ein *Cd*-Blech (0,05×28×28 cm³) in einem Neutronenfeld homogener Dichte. Die Neutronendichte $N_n$ wurde mit einem dünnen Indikator für thermische Neutronen ($D_y$) in der Mittelsenkrechten der *Cd*-Platte gemessen.

seien die im gleichen Neutronenfeld aktivierten räumlichen Spurenkernkonzentrationen, $\lambda$ die Abklingkonstante der $\beta$-Strahlung, $N_1'$ und $N_2'$ die Zahl der pro sec registrierten $\beta$-Teilchen und schließlich $G$ ein für beide Proben gleicher Faktor, der die Geometrie der Registrierung enthält —; dann ist

$$N_1' = G \int_0^{d_1} N_1^* f dx \cdot \lambda e^{-\mu_1 dx}$$

$$N_1' = \frac{GN_1^* f \lambda}{\mu_1} (1 - e^{-\mu_1 d_1}),$$

also

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{N_1' f_2 \mu_1 (1 - e^{-\mu_2 d_2})}{N_2' f_1 \mu_2 (1 - e^{-\mu_1 d_1})}.$$

Die $\mu$ werden entweder mittels Hilfsabsorptionsfolien aus den Probematerialien bestimmt, oder man geht — falls möglich — noch sicherer ganz empirisch vor und bestimmt den Zuwachs der registrierten Teilchen im Indikator, wenn man die Zahl der aufeinandergelegten und aktivierten Folien aus dem Probematerial mehr und mehr erhöht.

## IV. Kernphysikalische Bestimmung von *Ir*-Spuren in *Pt* und *Rh*

Der Nachweis von *Ir*-Spuren in *Pt* wurde aus folgendem Grunde gewählt. *Ir* ist als *Pt*-Metall praktisch immer im *Pt* enthalten. Für bestimmte Zwecke (z. B. Widerstandsthermometer) ist es notwendig, das *Pt* vom *Ir* bis auf weniger als 0,01 Proz. zu befreien. Spektroskopisch läßt sich jedoch *Ir* in *Pt* nur bis 0,1 Proz., allenfalls 0,05 Proz. nachweisen. Es fehlt also für den erforderlichen Reinheitsgrad des *Pt* an einem zerstörungsfreien Prüfverfahren. — *Ir*-Nachweis in *Rh* ergab sich zufällig

a) Die durch langsame Neutronen angeregten Kernemissionen von *Ir*. *Ir* ist bereits mehrfach untersucht worden[4]). Indessen gehen daraus von den für uns in Frage kommenden Größen die Anfangsaktivitäten und Energien bzw. Reichweiten der Strahlungen nicht mit genügender Genauigkeit bzw. gar nicht hervor. Daher haben wir die durch langsame Neutronen angeregte *Ir*-Strahlung nochmals untersucht, wobei wir neben den uns fehlenden Größen als neu auch noch eine *Ir*-$\gamma$-Strahlung erhielten. Die Ergebnisse seien in dem hier interessierenden Ausschnitt kurz in einer Kurve und 4 Tabellen wiedergegeben[5]). $N_0^\infty$ bezeichnet die von einem Zählrohr (*Al*-Wand 0,15 mm) registrierten Impulsrelativzahlen berechnet für unendlich lange Bestrahlungszeit und Beginn der Messung unmittelbar nach Schluß der Exposition; dabei ist die Absorption innerhalb des *Ir*-Strahlers und in der Zählrohrwand berücksichtigt bzw. durch ein Rohr mit einer 0,01-mm-Cellophanwand ausgeschaltet worden; $t_{\frac{1}{2}}$ = Halbwertszeit, R = Reichweite in *Al* bestimmt nach Feather[6]).

Tabelle 1

*Ir*-Strahlung angeregt durch langsame Neutronen.

| Strahlung | $N_0^\infty$ | $T_{\frac{1}{2}}$ | $R_{Al}$ |
|---|---|---|---|
| $\beta$ | 1000 | 19,5 h | 1,11 gcm$^{-2}$ |
| $\beta$ | 1500 | ~ 72 *d* | 0,23g cm$^{-2}$ |
| $\gamma$ | 270 | 72 *d* | — |

Dabei ist zu beachten, daß $N_0^\infty$ für die $\gamma$-Strahlung nicht die Relativzahl der $\gamma$-Quanten angibt, in die ja noch die Indikationsausbeute

4) E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti und E. Segre, Proc. roy. Soc. **149**, 522, 1935; A. I. Alichanow, A. I. Alichanian und B. S. Dzelepow, Nature **136**, 257, 1935; A. Alichanian, A. Alichanow und B. Dzelepow, Physik. Zeitschr. UdSSR. **10**, 78, 1936; V. Fomin und F. Houtermans, Physik. Zeitschr. d. UdSSR. **9**, 273, 1936; Mc. Millan, E. Kamen und S. Ruben, Phys. Rev. **52**, 375, 1937; G. Gueben, Bull. Soc. roy. Liege **11**, 567, 1938; R. Jaeckel, Zeitschr. f. Phys. **107**, 669, 1937; **110**, 330, 1938.

5) Die allgemeinen kernphysikalischen Ergebnisse erscheinen in der Zeitschr. f. Phys. 1943.

6) Proc. of the Cambridge Soc. **34**, 601, 1938.

und Berücksichtigung von Sekundäreffekten eingehen würden, sondern die Relativzählrohrimpulszahl in einem *Al*-Zählrohr mit 0,15 mm Wandstärke.

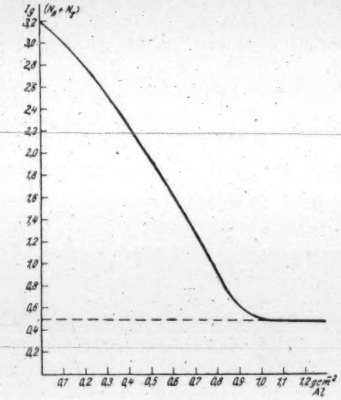


Fig. 4. Reichweite der 19,5-h-*Ir*-$\beta$-Strahlung in *Al*.

Tabelle II.

Halbwertsdicken der 19,5-h-*Ir*-$\beta$-Strahlung $d_{\frac{1}{2}} \cdot \varrho$ (nach Abzug der $\gamma$-Strahlung!)

| | $d_{\frac{1}{2}} \cdot \varrho$ in g · cm$^{-2}$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Intensitäts-Abfall | *Al* | *Rh* | *Ag* | *Ir* | *Pb* |
| $n \cdots \frac{n}{2}$ | 0,15 | 0,092 | 0,092 | 0,067 | 0,067 |
| $\frac{n}{2} \cdots \frac{n}{4}$ | 0,12 | 0,08 | 0,08 | 0,067 | 0,067 |
| $\frac{n}{4} \cdots \frac{n}{8}$ | 0,11 | 0,08 | 0,08 | — | 0,067 |

Tabelle III.

Halbwertsdicken der 72-*d*-*Ir*-$\beta$-Strahlung $d_{\frac{1}{2}} \cdot \varrho$ in gcm$^{-2}$ (nach Abzug der $\gamma$-Strahlung)

| *Al* | *Ag* | *Pb* |
|---|---|---|
| 0,029 | 0,02 | 0,016 |

Für die Absorption in *Ir* stand nur eine *Ir*-Absorberfolie ($d = 0{,}05$ mm) zur Verfügung; da der Abfall derselbe war wie bei den gleichen gcm$^{-2}$ von *Pb*, so ließen sich die *Ir*-Werte der Tabelle II aus jenem einstufigen Intensitätsabfall berechnen. Für die 72-*d*-Komponente war die Ir-Absorptionsfolie bereits zu dick; man kann aber die *Ir*-Halbwertsdicken $d_{\frac{1}{2}} \cdot \varrho$ wohl ohne Schaden gleich denen in *Pb* setzen.

Tabelle IV.

Halbwertsdicken der *Ir*-$\gamma$-Strahlung $d_{\frac{1}{2}} \cdot \varrho$ in gcm$^{-2}$.

| *Al* | *Ag* | *Pb* |
|---|---|---|
| 6,3 | 4,4 | 2,2 |

Auf die Angabe der aus den Reichweiten bzw. Absorptionskoeffizienten folgenden Energien der Strahlung wurde hier verzichtet, da sie für unseren Zweck genau so wenig Bedeutung haben wie die „Elektronenvolt"angabe der Analysenlinien für die chemische Spektralanalyse.

Die durch langsame Neutronen angeregte *Ir*-Kernstrahlung ist also charakterisiert durch eine starke, mit 19,5 h abklingende $\beta$-Strahlung, die bei einer mittelstarken $_0n^1$-Strahlenquelle[7]) und einem $4 \times 4 + 0{,}005$ cm$^3$ *Ir*-Blech tagelang meßbar ist und deren Abfall später in einer monatelang meßbaren 72-*d*-Aktivität untergeht, die sich durch Abdeckung mit 1 mm *Al* von einer ebenfalls mit 72 *d* abklingenden $\gamma$-Strahlung abspalten läßt. Alle 3 Strahlungen sind also durch die Wahl der Beobachtungszeit oder durch entsprechende Absorber voneinander trennbar. Für die quantitative *Ir*-Bestimmung kommt praktisch natürlich nur die 19,5-h-$\beta$-Strahlung in Frage, da die entsprechende Anklingung der anderen Strahlungen zu lange Zeit erfordert. Letztere dienen nur dazu, um die Strahlung sicherer als *Ir*-Strahlung charakterisieren zu können. Es ist nun zu prüfen, ob die Gesamtcharakteristik ausreicht, um sie von anderen Strahlungen, insbesondere in unserem Fall von der des *Pt* und *Rh*, unterscheiden zu können.

b) Die durch langsame Neutronen in *Pt* und *Rh* angeregte Kernstrahlung. Bei *Pt* liegen in der Literatur[8]) drei durch langsame Neutronen angeregte $\beta$-Aktivitäten vor: Zwei davon $(19 \pm 2)$ h und 3,3 *d* werden dem instabilen $^{197}_{78}Pt$, die dritte $(27 \pm 5)$ min dem instabilen $^{199}_{78}Pt$ zugeschrieben. Hier interessieren nur die beiden ersten, da man bei einer aktivierten *Pt-Ir*-Probe natürlich erst nach einigen Stunden mit der Messung beginnen wird, dann aber ist die an sich nicht starke 27-min-*Pt*-Aktivität längst genügend abgeklungen. Bei der ebenfalls schwachen 19-h-$\beta$-Komponente lag der Verdacht nahe, daß es sich dabei in Wirklichkeit um die Strahlung einer *Ir*-Beimengung handle.

7) Z. B. $10^7$ Neutronen/sec.

8) Literatur siehe J. Mattauch und S. Flügge, Kernphysikalische Tabellen.

In der Tat hätten bereits etwa 0,1 Proz. *Ir* in *Pt* genügt, um eine „(19 ± 2)-h-*Pt*-Aktivität" vorzutäuschen. Durch die Freundlichkeit der Firma Heraeus (Hanau) waren wir in der Lage, reinstes *Pt* mit bedeutend weniger als 0,1 Proz. *Ir* aktivieren zu können. Erfreulicherweise für unsere Absicht zeigte sich, daß diese (19 ± 2)-h-$\beta$-Aktivität leicht von der 19,5-h-Aktivität des *Ir* unterscheidbar ist; sie wird bereits durch 1 mm *Al* vollkommen absorbiert, so daß alle Messungen an der 19,5-h-*Ir*-$\beta$-Strahlung in keiner Weise beeinflußt werden, sobald man die *Ir*-*Pt*-Probe mit 1 mm *Al* abdeckt, und ebenso wird die Wirkung der weichen 72-*d*-*Ir*-$\beta$-Strahlung nicht beeinflußt, sobald man einige Tage mit ihrer Prüfung wartet. Die 3,3-d-Aktivität des *Pt* andererseits ist so schwach, daß wir selbst bei der stärksten uns bisher möglichen Bestrahlung (etwa $2 \cdot 10^9$ $_0n^1$/sec) nur eine Andeutung von ihr bekommen; ihre Reichweite ist sehr wahrscheinlich noch kleiner als 1 mm *Al*. – Ferner tritt bei *Pt* eine schwache $\gamma$-Strahlung auf, um die wir uns aber ebenfalls nicht weiter zu kümmern brauchen, weil die *Pb*-Halbwertsdicke dieser schwachen Strahlung etwa 10mal kleiner ist ($d_{1/2} \sim 0{,}25$ mm) als die der *Ir*-$\gamma$-Strahlung.

Insgesamt sieht man aus obigem, daß die *Ir*-Kernstrahlung eindeutig und leicht von der des *Pt* zu unterscheiden ist.

In noch stärkerem Maße gilt das gegenüber *Rh*; denn hier werden durch langsame Neutronen nur 2 Aktivitäten zu ungefähr 40 sec und 4,2 min erzeugt; beide können die Prüfung der *Ir*-Strahlung nicht stören, sobald man diese erst nach einigen Stunden vornimmt.

Das gleiche läßt sich auch von anderen Strahlern zeigen, doch wollen wir diese Darstellung nicht damit beschweren.

c) Ergebnisse der *Ir*-Gehaltsbestimmung. Zur Verfügung standen 3 *Ir*-haltige *Pt* $4 \times 4 \times 0{,}005$ cm³-, 2 *Ir*-haltige *Rh*-Folien $\sim 4 \times 3{,}5 \times 0{,}005$ cm³, deren *Ir*-Gehalt spektroskopisch bestimmt bzw. unter einer bestimmten Grenze lag, ferner 2 *Ir*-Folien $2{,}6 \times 5{,}1 \times 0{,}005$ cm³ mit praktisch 100 Proz. *Ir*. Die Folien wurden mehrfach gleichmäßig mit langsamen Neutronen in $H_2O$ oder Paraffin bestrahlt, wobei die Nachprüfung ergab, daß die entstehenden Neutronensenken quantitativ nicht stören. Die $\beta$-Strahlintensitäten der 19,5-h-Aktivität wurden auf die gleichen Bestrahlungs- und Beobachtungszeiten umgerechnet und in bezug auf ihre Schwächung beim Durchgang durch den Strahler korrigiert. Durch Vergleich der Aktivitäten der einzelnen Proben mit der des 100prozentigen *Ir* ergaben sich die Werte der folgenden Tabelle:

| | | *Ir*-Gehalt in Proz. der Grundsubstanz | |
|---|---|---|---|
| | | Spektroskopisch | Kernphysikalisch |
| *Ir* in *Pt* | I | 10 | 12,7 |
| | II | 1 | 1,7 |
| | III | < 0,1 | < 0,001 |
| *Ir* in *Rh* | I | 0,3 ... 0,4 | 0,4 |
| | II | 0,15 | 0,19 |

Bei der kernphysikalischen Methode haben wir zur Zeit keinen Grund, einen Fehler größer als 10 Proz. für möglich zu halten; der rein statistische Fehler ist beträchtlich kleiner. Die Fehler der spektroskopischen *Ir*-Gehaltsbestimmung werden ebenfalls auf 10 Proz. geschätzt. Weshalb der Unterschied der spektroskopischen und der kernphysikalischen *Ir*-Bestimmung bei *Pt* II unwahrscheinlich weit außerhalb des Fehlerbereiches liegt, können wir zur Zeit nicht sagen. In Anbetracht der noch nicht „eingefahrenen" neuen Methode möchten wir die gute Übereinstimmung der anderen Werte für ausschlaggebend halten.

## V. Diskussion

In 2 cm Abstand von einer Neutronenquelle von rund 100 MC (*RaBe*)-Äquivalent in $H_2O$ aktiviert gab eine *Pt*-Folie ($4 \times 4 \times 0{,}005$ cm³ – ungefähr 2 g *Pt*) mit 1 Proz. *Ir* in 1 cm Entfernung vom Zählrohr etwa 200 Impulse/min. Dieser Wert ist innerhalb einer Stunde Meßdauer bis auf fast 1 Proz. meßbar und würde auch für eine Reichweitenbestimmung nach Feather hinreichen. 100 MC ist eine schwache Neutronenstrahlung. Bei einem Zyklotron kann man auf eine $10^5$mal stärkere Strahlung rechnen. Das bedeutet aber, daß man dann unter den gleichen Bedingungen noch $10^{-5}$ Proz. *Ir* bis auf wenige Prozente genau feststellen kann. Diese Grenze scheint dabei nicht durch die Methode als solche gesetzt zu sein, sondern lediglich durch die Neutronenquelle, mit deren Intensivierung sie sich nach noch kleineren Gehaltswerten verschieben lassen dürfte. Aber bereits mit den schon vorhandenen Neutronenquellen werden sowohl die optisch-spektrale als auch die chemische Nachweisgrenze von *Ir* in *Pt* und *Rh*, die wohl immer über $10^{-2}$ Proz. bzw. $10^{-3}$ Proz. bleiben dürften, weit unterschritten.

Gelingt es der optisch-spektralen Methode, die chemische Nachweisgrenze irgendwo zu unterschreiten, dann muß das Quantitative ihrer Aussage deshalb mehr und mehr unsicher werden, weil ja diese Methode in jedem Konzentrationsbereich bekannte Konzentrationen voraussetzt, mit denen die Spektren „geeicht" werden. Solche Konzentrationen können aber dann nur noch

aus dem Herstellungsverfahren (Schmelzen, Verdünnen von Lösungen) erschlossen, nicht aber irgendwie kontrolliert werden. Mit fortschreitender Verdünnung müssen aber diese Schlüsse vor allem bei Legierungen immer unsicherer werden.

Die kernphysikalische Methode ist von dieser Unsicherheit frei; sie braucht nur bei einer einzigen Konzentration den *Ir*-Gehalt vorauszusetzen (wir sind z. B. von 100 Proz. *Ir* ausgegangen) und macht, von da aus zu beliebigen Konzentrationen fortschreitend, quantitative Aussagen allein auf Grund der $\beta$-Aktivitäten. Darin liegt ein prinzipieller Vorteil der kernphysikalischen Spurensuche: Da, wo sie überhaupt anwendbar ist, erschließt sie – gleich der radiometrischen Indikatormethode – einen ganz neuen Spurenelementgehaltsbereich, der bis dahin vollkommen unzugänglich war und auch künftig wohl nur durch die kernphysikalischen Analysenergebnisse definiert sein wird. – Insbesondere wird sich die Methode in bezug auf die Reinheitsprüfung gegenüber bestimmten Spurenelementen bewähren. Den bisherigen Angaben: „chemisch rein", „spektralrein" wird als weiterer Reinheitsgrad anzuschließen sein: „kernphysikalisch rein".

Die untere Grenze des neuen Gehaltsbereiches dürfte erst bei so niedrigen Gehalten liegen, daß die durch die dann erforderliche starke ${}_0n^1$-Bestrahlung in der Grundsubstanz erzeugten neuen Elemente die ursprüngliche Zusammensetzung der Probe merklich abändern.

In der kernphysikalischen Spurenanalyse kommen natürlich unmittelbar nur Atomkerne (nicht chemische Elemente!) zur Geltung. Das kann aber nur als Vorteil gelten. Denn da Isotopenentmischungen von selbst ja nicht eintreten, so gibt die Methode in allen normalen Fällen doch auch indirekt Aufschluß über das betreffende Element. Im Fall einer beabsichtigten Isotopentrennung hat man jedoch in der kernphysikalischen Analyse ein bequemes Mittel, den Grad der Trennung laufend zu verfolgen.

Der Anwendbarkeit der kernphysikalischen Spurenelementsbestimmung sind freilich viel engere Grenzen gesetzt als etwa der optisch-spektralanalytischen Methode. Sie setzt besonders günstig gelagerte Verhältnisse voraus in bezug auf Neutroneneinfangung, $\beta$-Abklingzeiten und $\beta$-Energien. Die Herausarbeitung dieser Fälle dürfte durchaus lohnen.

## Zusammenfassung

Es wird allgemein untersucht, ob die Emissionen des Atomkernes ebenso der quantitativen Spurenelementsuche dienstbar gemacht werden können wie bisher die der Atomschalen. Für die durch langsame Neutronen angeregten $\beta$-Aktivitäten der Kerne ist diese Frage in besonders günstig gelagerten Fällen zu bejahen. Die allgemeinen Grundlagen der Methode werden angegeben und ihre Möglichkeiten mit denen der chemischen Spektralanalyse verglichen. Bei der praktischen Durchführung zweier Beispiele (*Ir* in *Pt* und *Ir* in *Rh*) zeigt sich hinreichende Übereinstimmung zwischen den kernphysikalischen und den spektralanalytischen Ergebnissen; die spektralen und chemischen Nachweisbarkeitsgrenzen werden dabei weit unterschritten. Da, wo die kernphysikalische Spurenelementsuche überhaupt anwendbar ist, enthält sie – gleich der radiometrischen Indikatormethode – prinzipiell die Möglichkeit, quantitative Aussagen über Gehaltsbereiche zu machen, die jeder anderen Analyse unzugänglich sind.

Den größten Teil der zur vorstehenden Untersuchung gehörenden Messungen hat Frl. L. Luyken als technische Hilfskraft durchgeführt. – Die Untersuchung erfolgte im Rahmen einer Arbeit, für deren Unterstützung ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu freundlichem Dank verpflichtet bin. – Herrn Dr. K. Ruthardt (Hanau) möchte ich auch an dieser Stelle für mehrere Diskussionen und Auskünfte verbindlichst danken und Herrn Direktor Dr. W. Heraeus (Hanau) für die freundliche leihweise Überlassung der *Ir*- und *Pt*-Folien. – Herrn Prof. W. Heisenberg und Herrn Dr. W. Ramm verdanke ich einige Bestrahlungen mit der Neutronenquelle des Max-Planck-Instituts.

Leipzig, den 23. April 1943.

*(Eingegangen 27. April 1943)*

---

## Hochvakuumventile mit freier und großer Öffnung

Von H. Geismann

Beim Arbeiten mit Hochvakuumapparaturen steht man oft vor der Aufgabe, die ganze evakuierte Apparatur von der Pumpe zu trennen oder Teile derselben vakuumdicht abzuschließen. Letzteres trifft besonders bei Kanalstrahlröhren zu, wenn die zu bestrahlende Substanz gewechselt werden soll. Bei Anlagen mit kurzen Beschleunigungsstrecken kommt man mit Ventilen kleiner Öffnung aus, deren Konstruktion keine

Schwierigkeit bietet. Sind die Beschleunigungsstrecken aber 3–4 m lang, so kann zum sicheren Arbeiten ein Ventil mit großer Öffnung nicht entbehrt werden. An die Konstruktion eines solchen Ventils werden folgende Forderungen gestellt:

1. Eine möglichst große Öffnung.
2. Die Öffnung muß für den Strahlendurchgang völlig frei sein.
3. Dichtungsmaterialien wie Gummi, Fett oder ähnliche dürfen von Primär- und Sekundärstrahlen nicht getroffen werden.
4. Es muß vakuumdicht abschließen.
5. Geringe Bauhöhe und leichte Handhabung.

Im folgenden werden zwei Ventilkonstruktionen, die als „Schiebe"- und „Schwenk"ventil bezeichnet werden, beschrieben, die sich sowohl in einer großen Kanalstrahlapparatur als auch in Vakuumleitungen von großem Querschnitt gut bewährt haben. Zum Schwenkventil ist zu bemerken, daß es bisher nur für eine Öffnung von 20 mm Durchmesser gebaut worden ist. Die Konstruktion eignet sich jedoch ohne weiteres für Ventile mit großer Öffnung. Das Schiebeventil mit 100 mm Bohrung, welches jetzt seit zwei Jahren eingebaut und in Betrieb ist, wurde auf Grund der guten Erfahrungen konstruiert, die mit Simmerit-Hutmanschettendichtungen beim Bau und Betrieb einer 10-Kilowatt-Drehanodenröntgenröhre gesammelt worden waren[1]). Sie gestatten einen noch einfacheren und gedrängteren Aufbau als beim Schwenkventil. Da aber auch letzteres als stopfbuchsenfreie Konstruktion Vorteile hat, werden im folgenden beide beschrieben.

## Das Schiebeventil (Fig. 1).

Die beiden Platten *1* und *2* sind mit der rahmenartig ausgearbeiteten Platte *3* fest verschraubt und mittels Gummirundschnur (*4*, *5*) gedichtet. Durch die Ausarbeitung der Platte *3* wird ein Raum gebildet, in dem sich ein an einer Achse (*8*) befindlicher Schieber (*6*, *7*) hin und her schieben läßt. Der Raum ist so groß, daß bei zurückgezogenem Schieber die Ventilöffnung völlig freigegeben ist. Die Achse wird in der mit einem Flansch versehenen Seite des Teils *3* geführt und durch eine Simmerit-Hutmanschette (*9*), die in den Flansch eingebaut ist, für die Hin- und Her- und eine später zu beschreibende Drehbewegung gedichtet. Der Schieber besteht aus dem Führungsring (*6*) und dem Ventilteller (*7*). Die Achse ist im Führungsring an den Stellen *A* und *B* gelagert und zwischen diesen Punkten als Exzenter ausgebildet. Durch Drehen derselben wird der Ventilteller auf und ab bewegt bzw. mit großem Druck gegen die Platte *1* gepreßt. Ein in den Ventilteller eingepreßter Gummiring (*10*) bewirkt die Dichtung.

Die Bedienung des Ventils erfolgt also folgendermaßen:

Mit Hilfe des Schlüssels (*11*) wird die Achse so lange gedreht, bis der Ventilteller ganz gesenkt ist. Dann wird durch Druck auf die Achse der Schieber vor die Ventilbohrung bis zu einem

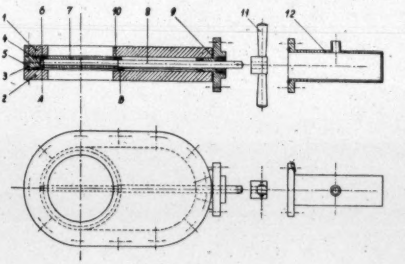



Fig. 1.

Anschlag geschoben. Durch weiteres Drehen der Achse (eine halbe Umdrehung) wird nunmehr der Ventilteller gegen die Dichtungsfläche der Platte *1* gepreßt. Das Öffnen geschieht in gleicher Weise.

Auch im geöffneten Zustand drückt man zweckmäßig den Teller an die Gegenplatte; dadurch ist die Möglichkeit, daß der Gummi von Sekundärstrahlen getroffen wird, ausgeschlossen. Die Durchführung der Achse ist bei unserem Ventil nur mit einer Manschette gedichtet.

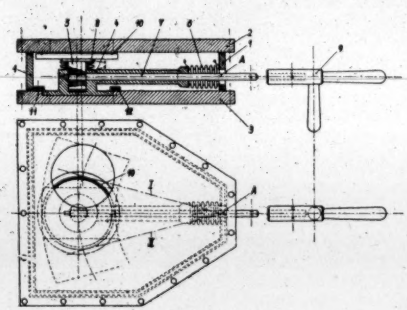
Um bei Dauerbetrieb mit geöffnetem Ventil jede Möglichkeit einer Undichtigkeit auszuschließen, ist über der Durchführung eine vakuumdicht aufsetzbare Kappe (*12*) angebracht, die an eine Vorpumpe angeschlossen wird. Man kann natürlich, um die Sicherheit der Dichtung an der Achse zu erhöhen, auch zwei und mehr Manschetten anordnen und die Zwischenräume entweder als Vakuumgefäße ausbilden oder mit Apiezonöl füllen, wie von H. Raether[2]) angegeben. Die Bauhöhe des Ventils beträgt etwa 50 mm. Zu bemerken ist, daß die Platte *1* im allgemeinen als Bestandteil der Hauptapparatur ausgebildet werden kann. Dann verringert sich die Bauhöhe noch um etwa 30 Proz. Daß die Herstellung aus handelsüblichem gewalztem Blechmaterial möglich ist und daher keine Gußteile erforderlich sind, ist ein weiterer Vorteil dieser Konstruktion.

1) Vgl. J. Beck, Physik. Zeitschr. **40**, 474, 1939.

2) H. Raether, Zeitschr. f. techn. Phys. **23**, 266, 1942.

Das Schwenkventil (Fig. 2)

Der Rahmen (*1*), beiderseitig mit Dichtungsnuten versehen, ist mit den Platten *2* und *3*, welche die Ventilbohrung tragen, fest verschraubt und mittels Gummirundschnur gedichtet. Der Schwenkkörper (*4*) ist mit dem Rahmen (*1*) durch einen leicht beweglichen



Fg. 2.

Federungskörper (*6*) verbunden. Die Verbindungsstellen sind weich gelötet. Durch den Federungskörper ist Teil *4* um den Punkt *A* beweglich. In dem Schwenkkörper befindet sich einmal das Führungsloch für den Bolzen des Ventiltellers (*5*) und rechtwinklig dazu eine Bohrung zur Lagerung der Achse (*7*). Wie beim Schiebeventil kann mittels eines Exzenters an der Achse der Ventilteller auf und ab bewegt werden. Durch einen Federungskörper (*8*), der oben mit dem Ventilteller, am anderen Ende mit Teil *4* verlötet ist, wird der Vakuumraum des Ventils völlig von allen beweglichen Teilen getrennt. Im Innern der Federungskörper und Lagerstellen herrscht normaler Atmosphärendruck, der vom Vakuum an den Lötstellen bei *a*, *b*, *c* und *d* getrennt ist. Die herausgeführte Achse gestattet mittels eines besonderen Schlüssels (*9*) das Schwenken des ganzen Schwenkkörpers (*4*, *5*, *8*) in die Stellungen *I* und *II* (zu — auf) und durch Drehung das Auf- und Abbewegen des Ventiltellers bzw. das Anpressen des Tellers an Platte *2*. Wie beim Schiebeventil ist auch hier der Ventilteller mit einem eingepreßten Gummiring (*10*) versehen, welcher die Dichtung bewirkt. Der Schwenkkörper wird durch eine in Platte *3* eingefräste Führungsbahn und durch die Leisten *11* und *12* geführt.

Die Bedienung des Ventils geschieht also folgendermaßen:

Mittels des aufsteckbaren Schlüssels wird die Achse so lange gedreht, bis der Ventilteller ganz nach unten gedrückt ist. Dann läßt sich durch seitlichen Druck auf die Achse der Schwenkkörper leicht in die gewünschte Stellung (auf oder zu) schwenken. Durch eine weitere Drehung der Achse wird nun der Ventilteller fest gegen die obere Platte gepreßt.

Diese Ventile wurden im Zusammenhang mit dem von den Herren Dr. Ramm, Dr. van der Grinten und Dr. Maurer durchgeführten Aufbau der Hochspannungsanlage des Instituts entwickelt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik, März 1943.

*(Eingegangen 3. Mai 1943)*

---

## Normalfrequenz-Aussendung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt über den Deutschlandsender werktäglich $10^h\ 40^{min}$.

Der Wert $f$ der ausgestrahlten Normalfrequenz hat betragen:

$f_1 = 1000 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\ 40^{min}$—$10^h\ 46^{min}$ und

$f_2 = 440 \cdot (1 + \delta \cdot 10^{-9})$ Hz von $10^h\ 46^{min}$—$10^h\ 49^{min}$

| 1943 | $\delta$ | 1943 | $\delta$ |
|---|---|---|---|
| Juni 1 | + 11 | Juni 16 | + 15 |
| 2 | + 5 | 17 | + 6 |
| 3 | + 10 | 18 | + 6 |
| 4 | ± 0 | 19 | ± 0 |
| 5 | + 3 | 20 | — |
| 6 | — | 21 | + 11 |
| 7 | + 4 | 22 | + 14 |
| 8 | + 8 | 23 | + 12 |
| 9 | + 10 | 24 | + 14 |
| 10 | + 11 | 25 | + 11 |
| 11 | + 24 | 26 | + 6 |
| 12 | + 11 | 27 | — |
| 13 | — | 28 | + 13 |
| 14 | — | 29 | + 13 |
| 15 | + 13 | 30 | + 17 |

Berlin-Charlottenburg, den 6. Juli 1943.

Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Abteilung II.

Im Auftrage:
A. Scheibe, U. Adelsberger

# Vorlesungsverzeichnis für das Sommersemester 1943

**Technische Hochschule Aachen.** **Fucks:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 3; Physikalisches Praktikum, 4 und 2, für Vorgeschrittene, 4; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Physikalisches Seminar, 2 g. — **Meixner:** Theoretische Physik III: Theorie der Wärme, 3, Rechnerische Übungen, 1, Sondervorlesung, 2; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Kirschbaum:** Photographie I, 1, Übungen, 3. — **Nacken:** Strahlenkunde, 1. —

**Universität Basel.** **Huber:** Experimentalphysik I, 6; Physikalisches Praktikum für Vorgerückte (mit Wehrli), tägl., für Anfänger (mit Miescher), 8, für Mediziner und Ärzte (mit Wehrli und Miescher), 2; Physikalisches Kolliquium (mit Zickendraht, Kuhn, Wehrli, Miescher und Fierz), 14tägig, 2 g. — **Zickendraht:** Magnetismus und technische Anwendungen, 2; Erforschung der Ionensphäre mit elektromagnetischen Wellen, 1; Demonstrationen aus den Gebieten der Hochfrequenz und Elektroakustik, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten in angewandter Physik, insbesondere Schwingungslehre, für Vorgerückte, tägl. — **Matthies:** Vektor- und Tensorrechnung, 3, Übungen, 1; Potentialtheorie, 3, Übungen, 1. — **Wehrli:** Methoden zur Erforschung der Moleküle, 2. — **Zehnder:** Die tiefsten Grundlagen der Physik und Chemie und die Entstehung des Lebens, 2. — **Bürki:** Photographisch-chem. Praktikum, 3. — **Miescher:** Ausgewählte Kapitel aus der Wärmelehre, 1; Mathematisch-physikalische Übungen, 1; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Fierz:** Theorie der Atomkerne, 2; Theoretisch-Physikalisches Proseminar, 1. —

**Technische Hochschule Berlin.** **Geiger:** Experimentalphysik I, 4; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene (mit Haxel), 8; Anleitung zu Forschungsarbeiten, Diplom- und Doktorarbeiten (mit Haxel), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Haxel), 2 g. — **Westphal:** Physikalische Übungen II, 4, Einführung, 2. — **Volz:** Theorie der Elektrizität, 3; Übungen in theoretischer Physik, 2. — **Haxel:** Mechanik I, 3, Übungen, 2; Wellen- und Korpuskularstrahlen, 2. — **Oberdorfer:** Elektrotechnisches Laboratorium I. — **Kömmnick:** Ausgewählte Kapitel der technischen Physik, nach Vereinbarung; Physikalisch-technisches Praktikum, nach Vereinbarung; Ballistik I: Experimentelle Methoden, nach Vereinbarung; Seminar für Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der technischen Physik und Ballistik (Studienarbeiten), nach Vereinbarung; Physikalisch-technische Forschungarbeiten, Diplom- und Doktorarbeiten, tägl. — **Picht:** Physikalische Optik: Interferenz, Beugung, Metalloptik, Kristalloptik, 4, Übungen, nach Vereinbarung; Optische Methoden zur Behandlung wehrtechnischer Probleme, 2. — **Hertz:** Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Ramsauer:** Physikalisch-technische Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Schachenmeier:** Ausgewählte Probleme der theoretischen Physik, 1; Allgemeine Meßtechnik, 2. — **Knoll:** Selbständige wissenschaftliche Arbeiten aus dem Gebiete der Röhrentechnik, nach Vereinbarung; Laboratoriumsübungen für Röhrentechnik (mit Mierdel), nach Vereinbarung. — **Mierdel:** Selbständige wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Gasentladungen, nach Vereinbarung. — **Weidert:** Geometrische Optik I, 2, Übungen, 2 g; Seminar für optisches Rechnen, I, 2; Theorie und Wirkungsweise der optischen Instrumente I, 2, Übungen, 4; Optische Laboratoriumsarbeiten für Fortgeschrittene, tägl.; Lichtkundliche Übungen: Lichttechnik, optische Instrumente, Photographie (mit Arndt und Stenger), 2; Optisches Kolloquium (mit Picht), 2; Optische Instrumente für Heer, Marine und Luftwaffe I, 2; Geometrische Optik für Geodäten, 2. — **Richter:** Einführung in die Farbenlehre, 2. —

**Universität Berlin.** **Gerthsen:** Experimentalphysik für Naturwissenschaftler: Elektrizität, Optik, Atomphysik, 5, für Mediziner, 3; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (mit Kneser), 2 g; Physikalisches Anfängerpraktikum, 7; Physikalisches Praktikum für Mediziner, 4; Anleitung zu selbständigen Arbeiten (mit Kneser), tägl. — **Kneser:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Mechanik und Akustik, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8. — **Landt:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, für Mediziner, 3; Einführung in die Elektrotechnik, 2; Physikalische Methoden und Hilfsmittel im chemischen Laboratorium, 2; Physikalisches Praktikum für Mediziner, 2; Selbständige physikalische Arbeiten, tägl. — **Heisenberg:** Theoretische Physik I: Mechanik, 4, Übungen, 1. — **Flügge:** Theoretische Physik IV: Wärmelehre und physikalische Statistik, 4, Übungen, 1. — **Henning:** Einführung in die Thermodynamik, 2. — **Kohlhörster:** Höhenstrahlung II, 1; Allgemeine Einführung in die Geophysik, 1; Arbeiten über Höhenstrahlung, tägl.; Besprechungen von Arbeiten über Höhenstrahlung und Geophysik (mit Philipp und Flügge), 2 g. — **Gehrcke:** Physik und Erkenntnistheorie, 1. — **Justi:** Einführung in die technische Thermodynamik, 1; Metallphysikalische Forschungsarbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **v. Auwers:** Magnetische Meßverfahren, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Kiebitz:** Ausgewählte Kapitel aus der Theorie der elektrischen Wellen, 1 g. — **Skaupy:** Physikalische Grundlagen der Lichttechnik, 1. — **Mattauch:** Experimentelle Methoden der Kernphysik, mit Vorführungen, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten in der Kernphysik, 13½. — **Philipp:** Anleitung zu selbständigen Arbeiten in der Kernphysik, tägl. — **Schüler:** Ausgewählte Kapitel der Atomphysik, 2; Spektroskopisches Praktikum, 4; Forschungsarbeiten auf dem Gebiete der Atom- und Molekülphysik, tägl. — **Menzer:** Projektives Zeichnen von Kristallen und Kristallstrukturen, mit Übungen, 1; Anleitung zu kristallphysikalischen Arbeiten, tägl. — **Hinderer:** Elektrische Gasentladungen, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten auf dem Gebiet rasch ablaufender Vorgänge, tägl. — **Wirtz:** Probleme aus der kinetischen Theorie des flüssigen Zustandes, 1. — **Fischer:** Molekulartheorie der elektrischen Polarisation, 1. — **Schreiber:** Wissenschaftliche Photographie, 1. — **Schumann:** Kolloquium (Sprengstoffphysik und Ballistik), 2; Physikalisches Praktikum, 2; Sprengstoffphysikalische Übungen, 1½; Wehrphysikalische Forschungsarbeiten, tägl. — **v. Laue:** Physi-

kalisches Kolloquium, 2 *g*; Mathematisch-Physikalisches Seminar (mit Dinghas), 2. — **Schuster:** Übungen zur Geschichte der Naturwissenschaften, 2. — **Brandt:** Physikalische Experimentierübungen mit schulgerechten Hilfsmitteln (mit Moeller und Schütt), 2 *g*. — **Fanselau:** Elektrische und magnetische Eigenschaften der Erde, 1; Praktische Übungen und Forschungsaufgaben aus dem Gebiete des Erdmagnetismus, tägl. — **Kähler:** Die optischen Erscheinungen der Atmosphäre, 1; Übungen aus dem Gebiet der Meteorologie, atmosphärischen Elektrizität und Strahlung, 2, Übungen für Fortgeschrittene, tägl. — **Kölzer:** Ausgewählte Kapitel zur Heerestechnik, 1. — **Robitzsch:** Meteorologische Instrumentenkunde und Beobachtungstechnik, 2; Gerätedemonstrationen, 1; Leitung eigener Arbeiten, tägl. außer Sonnabend, *g*. — **Rössiger:** Einführung in die angewandte Geophysik, 1; Anleitung zu experimentellen geophysikalischen Forschungsarbeiten, tägl. — **Bartels:** Anleitung zu selbständigen geophysikalischen Arbeiten, tägl.; Besprechung geophysikalischer Veröffentlichungen (mit Rössiger und Fanselau), 2 *g*; Analyse geophysikalischer und meteorologischer Beobachtungen II, mit Übungen, 3. — **Defant:** Arbeiten für Fortgeschrittene, tägl. außer Sonnabend, *g*; Grundlagen der Nautik, 2 *g*. — **Ertel:** Anleitung zu theoretisch-meteorologischen Arbeiten, 2 *g*; Thermodynamik der Atmosphäre II, 2, Übungen, 2. — **Knoch:** Anleitung zu meteorologisch-klimatologischen Arbeiten, nach Vereinbarung *g*; Klimatologie I, 2. — **Wüst:** Vergleichende Betrachtung der Ozeane: Morphologie, Ozeanographie, maritime Meteorologie, 1. — **Zistler:** Synoptische Meteorologie II, 4, Übungen, 3; Meteorologisches und geophysikalisches Kolloquium (mit Defant, Bartels und Ertel), 2 *g*. —

**Universität Bern.** **Greinacher:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Optik, 5, Ergänzungen, 1; Physikalische Optik, 1; Repetitorium der Physik, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Mercier), nach Vereinbarung; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 4, für Vorgerücktere, 3 halbe Tage; Physikalisches Vollpraktikum, tägl. — **Mercier:** Theoretische Physik I: Vektoranalysis und Potentialtheorie, 2, V: Thermodynamik, mit Übungen, 3, IX: Relativitätstheorie und Probleme der Kosmologie, 3; Quantenstatistik, 1. — **Koestler:** Mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme, Ausgewählte Kapitel, 1—2; Mechanik: Dynamik des Massenpunktes und des starren Körpers, 2; Theorie der elektrischen Wechselströme, 2; Elektrische Schwingungen, Ausgewählte Kapitel, 1—2. — **König:** Technische Akustik, 1; Übungen zur Verstärkertechnik und zur technischen Akustik, 1. —

**Technische Hochschule Braunschweig.** **Cario:** Experimentalphysik I: Elektrizität und Optik, 3; Höhere Experimentalphysik I, 2; Physikalisches Praktikum I, 4 oder 8, II, 8, für Bauingenieure, 14tägig, 2, für Geodäten, 1; Physikalisches Seminar (mit Stille), 1; Physikalisches Kolloquium (mit Cordes, Diesselhorst, Lübcke und Stille), 14tägig, 2 *g*; Naturwissenschaftliches Kolloquium (mit Friese und Jaretzky), 2 *g*; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Physik, tägl.; Physikalische Meßtechnik, 2. — **Grundmann:** Einführung in die Meteorologie, 1; Meteorologische Meßtechnik II, 2; Aerologische Meßtechnik, einschließlich meteorologische Optik und Akustik, 2; Meteorologisches Kolloquium, 1 *g*; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Meteorologie, Klimatologie und Meßtechnik, tägl. — **Bergwitz:** Radioaktivität I, 1, Übungen, 2; Physik der Röntgenstrahlen, 1. — **Lübcke:** Meßmethoden der Schalltechnik, 14tägig, 1; Technische Elektronik II: Elektronenröhren als Meßgeräte, 14tägig, 1, Übungen, 2; Physikalisch-technische Arbeiten im Laboratorium, tägl.; Raumakustik, 14tägig, 2. — **Stille:** Theoretische Physik I: Elektrizität und Magnetismus (Maxwellsche Theorie), 3, Übungen, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Atomphysik, 1; Selbständige Arbeiten auf dem Gebiete der Physik, tägl. — **N. N.:** Technische Mechanik für Geodäten, 2, Übungen, 2. — **Hübner:** Atom- und Molekülspektren I, 14tägig, 2. —

**Technische Hochschule Breslau.** Bergmann: Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4, Besprechung, 1; Physikalisches Praktikum (mit Schuster), 3 und 2, für Fortgeschrittene (mit Schuster), tägl.; Physikalisches Zwischenpraktikum (mit Schuster), 6. — **Fues:** Theoretische Physik, 5, Übungen, 2; Seminar über neuere Fragen der theoretischen Physik, 2; Physikalisches Kolloquium (mit Bergmann, Schaefer und Steubing), 2. — **Schuster:** Elektroakustik I, 2. — **Kliefoth:** Schulphysik II: Elektrizität und Optik, 2, Übungen, 1. —

**Universität Breslau.** **Schaefer:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Theoretische Elektrodynamik und Optik, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3, für Mediziner, 14tägig, 4, für Fortgeschrittene (mit Steubing), tägl. — **Steubing:** Allgemeine Meteorologie, 1; Photographie für Fortgeschrittene, 1; Seminaristisch-didaktische Übungen, 2. — **Fues:** Theoretische Physik I: Mechanik der Punktsysteme und starren Körper, 4, Übungen, 2; Seminar über neuere Fragen der theoretischen Physik, 2. — **Jüttner:** Tensorrechnung mit Anwendungen auf die theoretische Physik, 2. — **Kliefoth:** Schulphysik II: Ausgewählte Abschnitte aus Elektrizität, Optik, 2, Übungen (mit Steubing), 1. — **Bopp:** Atom- und Kernphysik; Das Neutron, 14tägig, 4; Seminar über spezielle Fragen der Kernphysik, 14tägig, 2. — **Mintrop:** Angewandte Geophysik, 2, Übungen, 4. —

**Technische Hochschule Brünn.** Lohr: Experimentalphysik I, 3; Sondervorlesung aus Physik, 1; Struktur der Materie, 2; Röntgenpraktikum für Fortgeschrittene, 3. — **Faigl:** Die philosophischen Grundlagen der Naturwissenschaften, 1. — **Srnka:** Elemente der Elektrotechnik, 1. — **Obrist:** Kolloidphysik, 1, Übungen, 1. — **Ondra:** Praktische Photographie, 1. —

**Bergakademie Clausthal.** Valentiner: Experimentalphysik I, 3; Physikalisches Praktikum, 2; Röntgenkunde, 2, Übungen, 2. — Jung: Geophysik, 2; Angewandte Geophysik, 2; Geophysikalisches Praktikum, 3. —

**Technische Hochschule Dresden.** Stuart: Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Akustik, 4; Physikalisches Praktikum I, 6 und 3, II, 9; Ganztägig Arbeiten im Physikalischen Institut, tägl.; Struktur der Flüssigkeiten, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Falkenhagen und Wiedmann), 1 *g*. — **Falkenhagen:** Elektrizität und Magnetismus, 3, Übungen, 1; Größere physikalische Arbeiten, tägl. — **Wiedmann:** Physik der Röntgen-

strahlen, 1; Röntgenographische und spektroskopische Übungen, 3 und 6; Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung: Grobstruktur, Spektralanalyse, Magnetverfahren, 3 und 6; Selbständige Arbeiten im Röntgen-Laboratorium, ganztägig. — **Schulze:** Höhere Experimentalphysik I, 3; Physik der tiefsten Temperaturen, 1; Physikalisches Seminar, 1 *g*. — **Frieser:** Farbenphotographie und Farbenkinematographie, 1, Übungen, 3; Photographische Meßtechnik, 1; Photographisches Praktikum I, für Anfänger, 4, II, für Fortgeschrittene, 4; Selbständige Arbeiten im Photographischen Institut, 2, 4, 8, halb- und ganztägig; Kolloquium über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, 1 *g*. — **Klughardt:** Die photographischen Objektive, 2 *g*. — **Joachim:** Film- und Kinotechnik, 1 *g*. — **Goldschmidt:** Ausgewählte Abschnitte der Meteorologie, 1 *g*. — **Günther:** Ausgewählte Kapitel aus der Geschichte der Physik, 2. —

**Universität Erlangen. Hilsch:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 3, Ergänzung, 1; Physikalische Übungen für Mediziner, 2, für Anfänger (Naturwissenschaftler und Pharmazeuten), 4, für Fortgeschrittene, 8; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Kolloquium über neuere physikalische Arbeiten, 1. — **N. N.:** Theoretische Physik: Elektrodynamik, mit Übungen, 14tägig, 3. — **Rump:** Strahlenkunde für Mediziner, 1. —

**Universität Frankfurt a. M. Czerny:** Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 3, Ergänzungen, 2; Physikalisches Kolloquium (mit Madelung), 14tägig, 2; Physikalisches Praktikum für Physiker, 6, für Chemiker, 4, für Mediziner, 2: Mechanik-Praktikum, 4; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 8; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, tägl. — **Dänzer:** Einführung in die Quantentheorie, 3. — **Kofink:** Physikalisches Praktikum für Pharmazeuten, 2; Kernphysik, 1. — **Madelung:** Mechanik II, 4, Übungen, 2; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten, ganztägig. — **Seddig:** Physik der Nachrichtenmittel, 2; Praktikum über angewandte Physik (Elektrotechnisches Praktikum) (mit O. Schäfer), 12; Photographisches Praktikum, 14tägig, 2; Photographisches Praktikum, 3; Seminar über photographische Probleme, 14tägig, 2; Kolloquium über angewandte Physik (mit O. Schäfer), 14tägig, nach Vereinbarung; Selbständige wissenschaftliche Arbeiten (mit O. Schäfer), tägl. — **O. Schäfer:** Einführung in die Behandlung technischer Schwingungsvorgänge, 4; Gasentladungen, 1. — **Schulz:** Optik unsichtbarer Strahlung, 1; Licht und Leuchten, 1. — **Rajewsky:** Allgemeine Radiologie, 2; Medizinische Strahlenkunde (mit Holfelder), 2; Biophysikalisches Kolloquium (mit H. Schaefer), 2; Biophysikalisches Seminar: Atomphysik und Biologie (mit H. Schaefer), 2; Seminar über die Radiumbalneologie (mit Krebs), 14tägig, 2. — **H. Schaefer:** Strahlenschutz bei Röntgen- und Radiumstrahlen, 1. — **Krebs:** Radioaktive Meßmethoden, 2. — **Linke:** Allgemeine Klimakunde, 2; Sonnen- und Himmelsstrahlung, 1; Meteorologisch-geophysikalisches Kolloquium, 14tägig, 2; Meteorologisch-geophysikalische Übungen, 2; Leitung selbständiger Arbeiten, halbtägig. — **Schneider-Carius:** Aerologische Arbeitsmethoden, 1. — **Düll:** Einführung in die Geophysik I, 1. —

**Bergakademie Freiberg. Aeckerlein:** Physik, 4; Physikalische Übungen, 3. — **Meisser:** Angewandte Geophysik I, 1, Übungen, 2 und 3; Geophysikalische Meßübungen, nach Vereinbarung *g*; Die geophysikalische Vermessung von Großdeutschland, 14tägig, 1 *g*. —

**Universität Freiburg i. Br. Steinke:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Wellenlehre, 4; Kleines Physikalisches Praktikum I: Mechanik, Wärme, Wellenlehre, 2, für Pharmazeuten I und II, 4; Physikalisches Praktikum, 4 oder 6; Handfertigkeitsübungen, 4; Übungen im Demonstrieren, 2 *g*; Physikalisches Seminar, 14tägig, 2 *g*; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. *g*; Physikalisches Kolloquium, 14tägig, 2. — **N. N.:** Theoretische Physik III: Elektrizität und Magnetismus, 4, Übungen, 2 *g*. — **Hellerich:** Einführung in die Astronomie und Astrophysik, 2. — **Forster:** Allgemeine Meteorologie, 2; Forstmeteorologische Fragen, 1. —

**Universität Freiburg (Schweiz). Dessauer:** Experimentalphysik II, 5, Übungen und Repetitorium, 1, Ergänzungen, 1; Kolloquium für Physik, 1; Einführung in die neuere Physik, 1; Physikalisches Praktikum, 4; Anfängerpraktikum, 12; Physikalisches Praktikum und Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Brasey:** Schwingungserscheinungen, 2; Physikalische Fragen für Anfänger, 2. — **Pfluger:** Einführung in die theoretische Physik II, 4. —

**Universität Gießen. Hanle:** Experimentalphysik: Elektrizität und Optik, 4; Physikalisches Praktikum (mit Cermak), für Physiker und Naturwissenschaftler, 6, für Chemiker, 3, für Mediziner und Tiermediziner, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten (mit Cermak), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Bechert und Cermak), $1^1/_2$ *g*. — **Cermak:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene, 2; Handfertigkeitspraktikum, 2; Synoptische Meteorologie, 1. — **Bechert:** Theoretische Physik I: Mechanik, 4, Übungen, 2. —

**Universität Göttingen. Pohl:** Mechanik, Akustik, Wärme I, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Becker, Kopfermann und Zahn), 2 *g*. — **Mollwo:** Mechanik, Akustik, Wärme II, 2. — **Kopfermann:** Physikalisches Praktikum, 6, für Mediziner, 14tägig, 4, Zusatzvorlesung, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Proseminar (mit Hellwege und Walcher), *g*. — **Hellwege:** Tiefe Temperaturen, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Walcher:** Gasentladungen, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Mannkopff:** Elektro- und Magneto-Optik, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Becker:** Atomphysik, mit Übungen, 4; Einführung in die Mathematik für Naturwissenschaftler II, 4; Seminar zur theoretischen Physik, 2 *g*. — **Zahn:** Die Elektronenröhren und ihre Anwendungen, speziell bei physikalischen Messungen, 1; Elektrophysikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Seminar über angewandte Elektrizität, 1 *g*. — **Prandtl:** Hydrodynamik und Aerodynamik II, 4; Besprechung von Fragen der angewandten Mechanik einschließlich Strömungslehre (mit Betz, Schuler, Görtler und Oswatitsch), 14tägig, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiet der Strömungslehre, tägl. — **Schuler:** Mechanische Schwingungslehre, 4, Übungen, 2; Mechanik-Praktikum, 4; Seminar über Fragen der angewandten Mechanik, 14tägig, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten auf dem Gebiete der

Mechanik, tägl. — **Betz:** Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Oswatitsch:** Gasdynamik II, 2. — **Angenheister:** Geophysik: Dynamik der Erdrinde, 2; Meteorologie: Statik und Dynamik der Atmosphäre, Wetter, 2; Geophysikalisches und meteorologisches Praktikum, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **ten Bruggencate:** Seminar über die Kinematik und Dynamik des Sternsystems, 2; Astronomisches Kolloquium, 2 *g*; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. —

**Universität Graz.** **Rumpf:** Einführung in die Experimentalphysik I, 3, Ergänzungen, 2; Physikalisches Praktikum für Anfänger, I, 4; Einführung in die mathematische Behandlung naturwissenschaftlicher Probleme, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten (mit Székely und Borgnis), tägl.; Besprechung physikalischer Fragen (mit Matossi, Wessel, Székely und Borgnis), 1. — **Matossi:** Höhere Experimentalphysik: Wärme, Aggregatzustände, 2; Mechanik, 3, Übungen, 2; Der Atombegriff im Wandel der Zeiten, 1; Physikalisches Praktikum II, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Borgnis:** Einführung in die Schwingungslehre: Mechanische und elektrische Schwingungen, 2; Elementarteilchen der Materie, 1. — **Székely:** Physikalisches Rechnen, 1, Erläuterungen, 1. — **Letzmann:** Allgemeine Klimatologie, 1, Übungen, 2; Wolkenbildung und Segelflug, 1; Schriften und Veröffentlichungen, 1; Anleitung zur Ausführung selbständiger wissenschaftlicher Arbeiten, 20. — **Schwinner:** Ausgewählte Kapitel aus der Physik der Erde, 2; Besprechung neuerer geophysikalischer Literatur, 1.—

**Universität Halle.** **Kast:** Experimentalphysik II: Elektrizität, Optik, 3, Ergänzungen für Naturwissenschaftler, 2; Angewandte Physik: Gleichstrom- und Wechselstromtechnik, 3; Physikalisches Praktikum, 2; Physikalische Übungen, 6; Seminar für Experimentalphysik; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten (mit Pose und Faessler), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Pose, Rexer und Faessler), 14tägig, 2 *g*. — **Smekal:** Mechanik II, 4; Theoretische Physik: Elektromagnetismus, 4; Molekulare Beweglichkeit in Festkörpern, 1; Seminar für theoretische Physik: Kolloquium über Werkstoff-Physik, *g*; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, tägl. — **Pose:** Experimentalphysik III: Atomphysik, 3; Physikalische Übungen für Fortgeschrittene, 6. — **Faessler:** Die kosmische Ultrastrahlung, 2. — **Rexer:** Lichttechnik, 1. —

**Technische Hochschule Darmstadt.** **Rau:** Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen, 4; Physikalisches Praktikum, 6, für Fortgeschrittene, 12; Physikalisches Seminar, 1 *g*; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik; Physikalisches Kolloquium (mit Scherzer und Vieweg), für Fortgeschrittene, 1 *g*. — **Scherzer:** Hydrodynamik, 3, Übungen 2; Besselsche und verwandte Funktionen in Physik und Technik, 2, Übungen, 1; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung; Theoretisch-physikalisches Kolloquium (mit Fischer), 1 *g*. — **Vieweg:** Technische Physik mit physikalischer Meßkunde, 3, Übungen, 6; Arbeiten in technischer Physik für Fortgeschrittene, 12; Selbständige Arbeiten in technischer Physik, 6; Seminar über Fragen der technischen Physik, 1 *g*. — **N. N.:** Physik für Bauingenieure, 3; Einführung in die Feinwerktechnik I, 1, Übungen, 2. — **Gebauer:** Atomphysik I: Allgemeine Grundlagen, 2. — **Fischer:** Physik der Gasentladungen, 2. — **Stintzing:** Röntgentechnik: Interferenz-Verfahren, Spektroskopie, 2, Übungen, 1; Röntgenpraktikum I, 3, II, 6; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiet: Seminar für Struktur und Röntgenfragen (mit Neuhaus), 1 *g*.— **Mügge:** Wettervorhersage und Wetterbesprechungen, 1, Übungen, 1; Thermodynamik der Atmosphäre, 2, Übungen, 1; Strahlung I und II, 1. — **Georgii:** Spezielle Flugmeteorologie, 2. —

**Universität Hamburg.** **Koch:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 3; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler (mit Goos, Meyer und Müller), 4, für Mediziner, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Untersuchungen (mit Tams, Goos und Meyer), tägl. — **Meyer:** Ergänzungen zur Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 1. — **Schimank:** Deutsche Physiker, 1 *g*. — **Goos:** Optische Instrumente, 1; Physikalisches Kolloquium (mit Harteck, Heckmann, Jensen, Knauer, Lenz, Meyer und Möller), 2. — **Lenz:** Spezielle Relativitätstheorie, 1; Optik, mit Übungen, 4. — **Jensen:** Einführung in die Quantentheorie, 2. — **Müller:** Anleitung zur Ausführung von physikalischen Schulversuchen, 2. — **Möller:** Physikalisch-technisches Kolloquium (mit Hagen), 2; Elektrotechnisches Praktikum (mit Döhler), 5; Elektronenröhren, 3; Anleitung zu den Arbeiten Fortgeschrittener (mit Hagen und Döhler), tägl. — **Hagen:** Ausgewählte Themen aus der technischen Physik, 1. — **Sewig:** Einführung in die elektrische Meßtechnik, 1. —**v. d. Steinen:** Technische Hydrodynamik mit Versuchen im Schiffbaulaboratorium, 2. — **Schulz:** Geophysikalisches Kolloquium (mit Kleinschmidt, Thorade, Kuhlbrodt, Errulat und Seilkopf), 14tägig, 1½. — **Kleinschmidt:** Allgemeine Meteorologie, 2. —

**Technische Hochschule Hannover.** **Valentiner:** Physikalisches Praktikum, I II, III, 4; Arbeiten im physikalischen Laboratorium für Fortgeschrittene, tägl.; Physik für Tierärzte, mit Experimenten, 2. — **Jensen:** Theoretische Optik, 3, Übungen, 1; Theoretisch-physikalisches Seminar, 2. — **Hase:** Experimentalphysik, 3; Maschinenmeßkunde II, 2; Geometrische Optik für Physiker und Vermessungs-Ingenieure, 1; Technisch-physikalisches Praktikum, 2; Anleitung zum selbständigen Arbeiten im Institut für Technische Physik, nach Vereinbarung. — **Breyer:** Geophysikalisches Kolloquium, 14tägig, nach Vereinbarung. —

**Universität Heidelberg.** **Becker:** Experimentalphysik: Mechanik, Akustik, Wärme, 3; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler (mit Stehberger), 6, für Mediziner, 3; Selbständige physikalische und physikalisch-technische Arbeiten, tägl. außer Sonnabend; Physikalisches, physikalisch-chemisches, mathematisches Kolloquium, 2. — **Wegner:** Mechanik IV: Mechanik der Kontinua, 3; Aerodynamik I, 2.— **Wesch:** Radiologie: Die Physik und Chemie der Lenard-Phosphore (Leuchtmassen), Neuere Ergebnisse, 1; Funktechnik: Die Grundlagen der Fernseh- und Bildübertragung, 1; Diplomarbeiten und selbständige Arbeiten, tägl. außer Sonnabend. — **Gladenbeck:** Neuzeitliche Geräte der Weltnachrichtentechnik, 14tägig, 1. — **Gentner:** Erzeugung schneller Teilchenstrahlen für Kernreaktionen, 1; Seminar über neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Kernphysik,

2 g. — **Stehberger:** Physikalische Meßtechnik: Allgemeine Grundlagen und Maßeinheiten, 1. — **Goos:** Lichtelektrische Erscheinungen, 1. — **Teichmann:** Theoretische Physik IV: Optik, mit Übungen, 4; Korpuskel und Welle, 1; Einführung in die vektorielle Behandlung einfacher physikalischer Probleme II, 1. — **Eckart:** Komplexe Rechnung in der Theorie der Wechselströme, 4. — **Maier-Leibniz:** Ausgewählte Kapitel der Atomphysik, 2. — **Bothe:** Kolloquium über naturwissenschaftlich-medizinische Arbeiten (mit Kuhn), 14tägig, 1. g. —

**Universität Innsbruck. Lerch:** Physik I, 3, II, 2; Physikalisches Praktikum, 6, für Mediziner, 2; Wissenschaftliche Arbeiten für Vorgeschrittene (mit Steinmaurer), 10. — **March:** Optik, 3; Theorie des Elektrons, 2; Seminarübungen, 2. — **Sonvico:** Wechselstrom- und Hochfrequenztechnik, 2. — **Steinmaurer:** Mechanik und Akustik, 3. —

**Universität Jena. Kulenkampff:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Die kosmische Strahlung, 1; Physikalisches Praktikum für Mathematiker und Physiker (mit Wisshak), 6, für Chemiker und Pharmazeuten, 3, für Mediziner (mit Wisshak und Raether), 2; Leitung selbständiger physikalischer Arbeiten (mit Hettner und Raether), tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Kühl, Hettner, Goubau und Joos), 2 g. — **Raether:** Ergänzung zur Experimentalphysik I, 2; Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, 10. — **Hettner:** Theorie der Wärme, mit Übungen, 4; Atommechanik I, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar für Fortgeschrittene, 1 g; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, tägl. — **Joos:** Theorie der Spektren, 1. — **Wisshak:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene: Atomphysik, 2. — **Goubau:** Technische Meßmethoden, 3; Technisch-physikalisches Praktikum, 3; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.: Technisch-physikalisches Seminar, 1 g. — **Kühl:** Physiologische Optik: Theorie des Sehens, Farbenlehre, 4; Praktikum der optischen Untersuchungsmethoden, 4; Mikroskopisches Praktikum, 2; Leitung selbständiger Arbeiten, tägl. — **Rzymkowski:** Photographisches Praktikum, 3. — **Sieberg:** Geologische Erdbebenkunde, 1 g; Erdbebenkundliches Praktikum, nach Vereinbarung g; Erdbebenkundliches Kolloquium, nach Vereinbarung g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, nach Vereinbarung g. — **Müller:** Anwendung geophysikalischer Meßmethoden auf See, 1; Einführung in die Instrumentenkunde der angewandten Geophysik (mit Martin), 2; Allgemeine geophysikalische Untersuchungsmethoden (mit Martin), 2. — **Martin:** Angewandte Seismik, 1 g; Anleitung zu selbständigen geophysikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Siedentopf:** Einführung in die Astrophysik, 2; Zeit- und Ortsbestimmung, mit Übungen, 3; Meteorologische Instrumente und Beobachtungsverfahren, 2; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. g. —

**Technische Hochschule Karlsruhe. Bühl:** Experimentalphysik A: Mechanik, Akustik, Wärmelehre, 4; Kleines Physikalisches Praktikum, 6; Physikalisches Praktikum für Physiker, 8, Oberstufe (mit Volkmann) halbtägig, für Vermessungsingenieure, 2, für Maschineningenieure, 3, für Elektroingenieure, 6; Anleitung zu selbständigen Arbeiten im physikalischen Institut, nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Wolf und Volkmann), 14tägig, 1 g. — **Wolf:** Theoretische Physik D: Atomtheorie, 4; Quantenstatistik, 1, Übungen, 2 g; Physikalisches Seminar (mit Volkmann), 1 g; Physikalisches Praktikum: Oberstufe, halbtägig; Anleitung zu selbständigen physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Volkmann:** Molekülbau, 2; Einführung in das physikalische Praktikum, 1; Physikalisches Praktikum für Lichttechniker, 3. —

**Universität Kiel. Lochte-Holtgreven:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, 14tägig, $4^1/_2$, Zusatzvorlesung, 14tägig, $1^1/_2$; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 14tägig, 8, für Mediziner, 2; Forschungsarbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Unsöld), 14tägig, 2 g. — **v. Brockdorff:** Geschichte der griechischen Astronomie, 1. —

**Universität Köln. Kirchner:** Experimentalphysik: Elektrizität, Optik, Atomphysik, 4, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum, 7, für Mediziner, 14tägig, 2, für Fortgeschrittene (mit Försterling und Malsch), 7; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Försterling und Malsch), 2; Physikalisches Seminar, 2 g. — **Försterling:** Mechanik, 4; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. — **Malsch:** Ausgewählte Kapitel der angewandten Physik, 2; Elektrotechnisches Praktikum, 7; Anleitung zu selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Technisch-Physikalisches Seminar, 2; Musikalische Akustik II, 1; Akustische Übungen, 2. — **Lange:** Metallphysik: Ferromagnetismus, 14tägig, 1. — **Berg:** Synoptische Meteorologie, 2; Einführung in die Geophysik II, 1; Meteorologische Übungen, 3; Kolloquium über neuere meteorologische und geophysische Arbeiten, 14tägig, 2 g. —

**Universität Königsberg i. Pr. Mönch:** Allgemeine Experimentalphysik I, 3; Angewandte Physik I: Elektronik, 2; Physikalisches Praktikum, für Anfänger, 6, Kurs für Pharmazeuten, 4, für Mediziner, 2; Übungen für Fortgeschrittene, halbtägig, Einführung, 1; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl. g; Physikalisches Seminar (mit Kretschmann und Reichenbächer), 2 g. — **Zerbst:** Wissenschaftliche Photographie in ausgewählten Kapiteln, 2. — **Kretschmann:** Theoretische Physik, 4, Übungen, 1. — **Reichenbächer:** Quantentheorie, 2. —

**Universität Leipzig. Hoffmann:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 5, für Mediziner, 3; Physikalisches Praktikum, 3, 6 oder 9, für Pharmazeuten, 3, für Mediziner, 2; Praktikum für Vorgeschrittene, 9; Selbständige physikalische Arbeiten, nach Vereinbarung; Seminar über die Arbeiten des Instituts, nach Vereinbarung g; Physikalisches Kolloquium (mit Hund), $1^1/_2$ g. — **Hund:** Theoretische Physik IV: Optik, 3, Übungen, 1; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, 3; Seminar über die Struktur der Materie, 2 g; Selbständige theoretisch-physikalische Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Schiller:** Technische Mechanik starrer Körper: Graphische Statik, Kreisel, 2; Strömungs- und Wärmetechnisches Praktikum für Fortgeschrittene, 3, 6 oder 9; Selbständige Arbeiten aus der technischen Strömungs- und Wärmelehre, nach Vereinbarung; Besprechung neuerer Arbeiten aus Strömungs- und Wärmelehre, nach Vereinbarung g. — **Karolus:** Elektrotechnik II: Wechselstrom, 2, Übungen, 3; Praktikum für Vorgeschrittene, 9; Selbständige Arbeiten aus der

Elektrizitätslehre, nach Vereinbarung; Besprechung neuerer Arbeiten, nach Vereinbarung g. — **Döpel:** Häufigkeit der Elemente, Isotope, Isobare, 1; Kernphysikalisches Praktikum, 3; Praktikum für Vorgeschrittene, 9; Selbständige Arbeiten aus der Strahlungsphysik, nach Vereinbarung. — **Möbius:** Das Neutron und seine Bedeutung für die Kernphysik, 1; Physikalische Schulversuche (Praktikum), 3. — **Müller:** Wärmelehre, Ergänzung zur allgemeinen Experimentalphysik I, 1; Repetitorium der Physik für Meteorologen, 2. — **Weickmann:** Klimatologie I, 1; Wellen in elastischen Medien mit Anwendung auf geophysikalische, ozeanographische und meteorologische Probleme, 2; Selbständige Arbeiten im Geophysikalischen Institut und im Observatorium, tägl.; Geophysikalisches Kolloquium, 2. — **Möller:** Theoretische Meteorologie III, 3, Übungen, 1. — **Spitta:** Synoptische Meteorologie II, 3, Übungen (mit Penndorf), 6. — **Penndorf:** Flugklimatologie und Flugwetterkunde, 2. — **Mildner:** Analyse geophysikalischer und meteorologischer Beobachtungen, 3, Übungen, 1. —

**Universität Marburg.** **Grüneisen:** Experimentalphysik II: Elektrizität und Optik, für Naturwissenschaftler und Pharmazeuten, 4, für Mediziner, 3; Physikalisches Kolloquium, 2 g; Physikalisches Praktikum für Anfänger (mit Vogt), 6, für Mediziner (mit Hückel und Vogt), 2, für Fortgeschrittene (mit Vogt), 8, für Geübte: Leitung wissenschaftlicher Arbeiten (mit Vogt), tägl. — **Hückel:** Mechanik II: Mechanik deformierbarer Körper, 4, Übungen und Ergänzungen, 2; Theoretisch-physikalisches Seminar, $1^1/_2$ g. —

(Fortsetzung folgt)

# NACHRICHTEN

Der Führer hat dem **AEG.-Forschungs-Institut** auf Veranlassung des Reichsministers für Bewaffnung und Munition, Speer, ehrende Anerkennung für die Verdienste um die deutsche Rüstung ausgesprochen, und zwar dem Institutsleiter Prof. Dr. Ramsauer sowie Dr. Brüche, Dr. Mahl, Dr. Schaffernicht und Dr. Hilgers. Dr. Brüche, Dr. Mahl und Dr. Schaffernicht erhielten die hohe Auszeichnung — wie der Reichsminister für Bewaffnung und Munition, Speer, in seinem persönlichen Schreiben ausführte — als wohlverdiente besondere Würdigung der hervorragenden Verdienste ihrer Arbeiten auf dem Gebiet der geometrischen Elektronenoptik.

### Preisausschreiben der Auer-Forschungs-Stiftung für 1943

Der Vorstand der Auer-Forschungs-Stiftung hat beschlossen, für das Jahr 1943 folgende neue Preisaufgabe bekannt zu geben: „Neue volkswirtschaftlich wertvolle Anwendungsgebiete für seltene Erden, Thorium, Zirkon und ähnliche Elemente sind zu finden oder durch wissenschaftliche Forschungen vorzubereiten. Bereits bekannte Arbeitsgebiete sind weiter auszubauen. Die Preisarbeiten können auch mehr abseits liegende Arbeitsgebiete des Forschers Auer von Welsbach betreten und brauchen mit den bekanntesten, wie dem Gasglühlicht, dem Zündmetall, den gefärbten Gläsern usw. nicht in einem engeren Zusammenhang zu stehen." Für die Lösung dieser Preisaufgabe sind Preise in Höhe von insgesamt 40000 RM. ausgesetzt worden. Die Einsendung von Lösungen soll spätestens bis 31. Dezember 1944 erfolgen. Alle Einsendungen sind zu richten an das Sekretariat der Auer-Forschungs-Stiftung, Berlin N 65, Friedrich-Krause-Ufer 24.

**Dozenturen:** An der Tierärztlichen Hochschule Hannover Dr. Werner Gabel für organische und medizinische Chemie, an der Universität Breslau Dr. Hans-Heinrich Ostmann für Mathematik, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Vinzenz Prey für organische Chemie und technische Chemie organischer Stoffe, an der Universität Breslau Dr. Konrad von Fragstein für Physik, an der Universität Kiel Dr. Hermann Kober für Physik, an der Technischen Hochschule Hannover Regierungsrat Dr. Walter Scheele für allgemeine und Kolloidchemie, an der Universität Berlin Dr. Josef Schmidt-Thomé für Chemie, an der Technischen Hochschule Breslau Dr. Karl Lauer für chemische Technologie, an der Technischen Hochschule Wien Dr. Alfred Eitel für organische insbesondere theoretische Chemie, an der Universität Posen Dr. Georg Baumann für Meteorologie und Klimatologie, an der Technischen Hochschule Karlsruhe Dr. Max Diem in Freilassing für Meteorologie und physikalische Meßtechnik.

**Ernannt:** Der Vorsteher des Keramischen Instituts der Technischen Hochschule Breslau außerplanmäßiger Professor Dr. Otto Krause zum ordentlichen Professor für Silikatchemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag, der Direktor beim Reichsamt für Landesaufnahme in Berlin Dr. Walter-Grossmann zum ordentlichen Professor der Geodäsie an der Technischen Hochschule Hannover, der wissenschaftliche Assistent und Dozent Dr. Eugen Rabe zum Observator am Kopernikus-Institut in Berlin, der Hauptobservator Dr. Hans Ertel zum ordentlichen Professor für kosmische Physik und Meteorologie an der Universität Innsbruck, der außerordentliche Professor an der Universität Göttingen Dr. Günther Rienäcker zum ordentlichen Professor für anorganische Chemie an der Universität Rostock, der Dozent an der Universität Berlin Dr. Otto Kratky zum außerordentlichen Professor für physikalische Chemie an der Deutschen Technischen Hochschule Prag.

**Neuer Lehrauftrag:** An der Universität Jena der außerordentliche Professor Dr. Heinrich Siedentopf für Meteorologie.

**Gestorben:** Der ordentliche Professor für Nahrungsmittelchemie an der Deutschen Technischen Hochschule in Prag Dr. Wilhelm Ritter von Gintl, der ordentliche Professor für chemische Technologie an der Technischen Hochschule München Dr. Alb. Wolfgang Schmidt.

Verantwortlicher Schriftleiter: i. V. Dr. Ludwig Bewilogua, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 4. — Printed in Germany.